

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
G06K 11/16

(11) 공개번호 특2001-0100923  
(43) 공개일자 2001년11월14일

(21) 출원번호 10-2001-7005293  
(22) 출원일자 2001년04월27일  
    반역문제출일자 2001년04월27일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2000/05865 (87) 국제공개번호 WO 2001/16963  
(86) 국제출원출원일자 2000년08월30일 (87) 국제공개일자 2001년03월08일  
(81) 지정국 국내특허 : 중국 일본 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에  
    스위스 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스  
    이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 아일랜드

(30) 우선권주장 99-245240 1999년08월31일 일본(JP)  
(71) 출원인 데미진 가부시키가이샤 야스미 쇼사쿠  
    일본 오사카후 오사카시 줌오쿠 미나미혼마치 1초메 6방 7고  
(72) 발명자 마코시바히토시  
    일본도쿄도하노시마사하가오카4초메3번2고  
    콘다쓰이치로  
    일본도쿄도하노시마사하가오카4초메3번2고  
    미하타가즈오  
    일본도쿄도하노시마사하가오카4초메3번2고  
    하라히로시  
    일본도쿄도하노시마사하가오카4초메3번2고  
(74) 대리인 이병호

심사청구 : 없음

(54) 투명 전기 전도성 적층체 및 이를 사용하는 터치 패널

요약

본 발명은 투명 전기 전도성 적층체 및 이러한 투명 전기 전도성 적층체를 사용하는 내구성, 시각 인식성이 우수한 타블렛에 관한 것이다. 투명 전기 전도성 적층체는 투명 고분자 기판의 적어도 한쪽 면에 투명 전기 전도층이 배치되며 또한 투명 전기 전도층 표면에 미세한 요철을 갖는 투명 전기 전도성 적층체에서, (1) 투명 고분자 기판으로부터 투명 전기 전도층을 합하여 순차적으로 미립자를 함유하는 가교 중합체층(A)와 가교 중합체층(B)을 가지며, (2) 가교 중합체층(B)은 투명 전기 전도층과 접하며, (3) 투명 전기 전도층의 표면은 평균 돌기 높이가 0.3 내지 1 $\mu$ m의 범위이며 또한 돌기 밀도가 350 내지 1800개/mm<sup>2</sup>의 범위이다. 이러한 투명 전기 전도성 적층체를 전극 기관으로서 사용하는 것에 의해, 필기 내구성이 우수하며 터치 패널에 간섭 불무늬의 발생이 없으며 또한 디스플레이의 문자는 희미해지는 일이 없이 매우 읽기 쉬운 터치 패널을 제공할 수 있다.

도면

도1

색인어

투명 전기 전도성 적층체, 터치 패널, 전극 기관, 가교 중합체층, 타블렛, 디스플레이, 필기 내구성

참고문헌

기술분야

본 발명은 투명 전기 전도성 적층체 및 이러한 투명 전기 전도성 적층체를 사용하는, 내구성, 시각 인식성이 우수한 터치 패널(touch panel)에 관한 것이다.

## 배경기술

최근, 정보 표시용의 액정 디스플레이와 정보 입력용의 터치 패널[스위치 패널(switch panel), 멤브레인 스위치(membrane switch), 태블릿(tablet)이라고 호칭된다]을 탑재한 휴대형의 정보 기기가 광범위하게 사용되기 시작하고 있다. 터치 패널로서는 저항막 방식의 것이 많다. 저항막 방식의 터치 패널은 투명 전기 전도층이 형성된 2장의 투명 전기 기판을 약 10 내지 100  $\mu\text{m}$ 의 간격으로 상대시켜 구성한다. 손가락, 펜 등으로 터치한 부분에서만 양쪽 투명 전기 기판이 접촉하여 스위치로서 동작하고, 예를 들면, 디스플레이 화면상의 메뉴를 선택하거나 손으로 쓴 도형이나 손으로 쓴 문자의 입력 등을 실시할 수 있다. 이러한 투명 전기 기판으로서의 유리 기판, 각종 투명 고분자 기판 등의 기판 외에, 예를 들면, 산화주석을 함유하는 인듐 산화물(ITO), 안티몬 등을 함유하는 산화주석 등의 금속 산화물의 투명 전기 전도층을 적층한 것이 광범위하게 사용되고 있다.

터치 패널에서 손가락, 펜 등으로 터치하는 쪽의 투명 전기 기판(가동 전기 기판)은 입력하기 쉬운 점에서 가요성이 있는 것이 바람직하다. 가동(可動) 전기 기판으로서 통상적으로 투명 고분자 필름 기판 또는 투명 고분자 시트 기판 외에 투명 전기 전도층을 설치한 것을 사용한다. 종래에 가동 전기 기판으로서 가요성이 있는 투명 전기 기판을 사용하는 경우, 온도, 습도 변화에 따라 가동 전기 기판에 이완이 생겨 그 결과, 가동 전기 기판과 상대한 고정 전기 기판 사이에서 간섭 물무늬가 발생하여 화면이 보기 어려워지는 문제가 있다. 또한, 가동 전기 기판 표면 및 고정 전기 기판 표면이 매우 평탄한 경우에는 가동 전기 기판과 고정 전기 기판의 전극면끼리 접촉되어 동작 불량에 생기는 문제가 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해 본 발명자는 전극면의 미세한 요철을 설치하는 방법을 제안했다. 일본 공개특허공보 제(평)8-216327호에는 투명 전기 전도층 표면의 중심면 평균 조도(SRa)가 0.05 내지 0.40  $\mu\text{m}$ 의 투명 전기 전도성 적층체를 사용함으로써 간섭 물무늬의 발생을 억제하는 터치 패널이 기재되어 있다. 일본 공개특허공보 제(평)10-24516호에는, 평균 입자 직경이 4.5  $\mu\text{m}$ 인 실리콘 수지 마립자를 사용하여 투명 전기 전도층 표면의 중심면 평균 조도(SRa)가 0.003 내지 0.04  $\mu\text{m}$ 인 마립자층이 우수한 투명 전기 전도성 적층체가 기재되어 있다. 이들로 인해 간섭 물무늬 발생, 전극면끼리의 접촉의 문제는 해결되지만 필기 내구성이 불충분한 경우가 있다. 즉, 필기 내구성 시험을 실시하면 가동 전기 기판의 전극면 둘레가 주변부에서 투명 전기 전도층이 박리된 결과, 필기 내구성 시험후에는 터치 패널의 입력능력이 저하[예: 오(誤)입력의 발생, 위치 검출 정밀도의 불량 등]이 일어나는 경우가 있는 것을 알았다.

한편, 이러한 필기 내구성을 향상시킬 목적으로 투명 플라스틱 필름과 투명 전기 전도층 사이에 마립자를 함유하는 코팅층을 설치한 투명 전기 전도성 적층체가 제안되어 있다[참조: 일본 공개특허공보 제(평)10-289975호]. 상기 공보에 따르면 전극면에 적당한 밀도로 불록 부분이 분포하도록 투명 전기 전도층의 손상은 불록 부분의 점접 주변의 극히 일부에 집중한다. 그 결과, 투명 전기 전도층에 손상이 발생해도 투명 전기 전도층 전체의 저항에는 큰 변화는 없으며 위치 검출 정밀도의 변화는 작은 것이 기재되어 있다. 그리고 코팅층 중에 함유되는 마립자의 평균 입자 직경이 코팅층의 막 두께 이상, 3배 이하이며 마립자의 밀도가 10,000 내지 500,000개/ $\text{cm}^2$ (100 내지 5,000개/ $\text{mm}^2$ )가 양호하다고 하고 있다. 그러나 본 발명자의 검토에 따르면 이러한 범위로 마립자 밀도를 설정해도 반드시 필기 내구성이 향상되지 않는 것을 알았다.

또한, 일본 공개특허공보 제(평)10-323931호에는 투명 플라스틱 필름 위에 평균 입자 직경이 1.0 내지 4  $\mu\text{m}$ 의 마립자를 수평균 밀도 500 내지 3,000개/ $\text{mm}^2$  함유하는 코팅층 및 투명 전기 전도층이 순차적으로 형성되는 간섭 물무늬의 발생을 억제하는 투명 전기 전도성 적층체가 기재되어 있다. 그러나 이러한 적층체의 전기 전도층 표면은 10점 평균 조도(Rz)가 0.3 내지 1.0 또는 그 이상이며 돌기 높이에 불규칙한 분포가 있으며 터치 패널로서 사용하는 경우에 필기 내구성이 불충분하다.

본 발명의 주요한 목적은 필기 내구성이 우수한 터치 패널을 제공하는데 적절한 투명 전기 전도성 적층체를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 필기 내구성이 양호하며 시각 인식성이 우수한 터치 패널을 제공하는 것이다.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 개시

본 발명자는 상기한 과제를 해결하고 간섭 물무늬가 적으며 문자가 잘 보이는 시각 인식성이 우수한 터치 패널로서 또한 필기 내구성이 우수한 터치 패널을 얻기 위해 투명 전기 전도층 표면의 돌기 높이에 착안하여 연구를 진행시키고 있다.

그 결과, 필기 내구성에 관해서는 마립자의 밀도는 본질적으로는 없으며 터치 패널의 전극으로 되는 투명 전기 전도층의 표면은 돌기가 높은 것과 낮은 것이 존재하며 특히 돌기 높이의 격차가 큰 경우, 어느 정도 이상의 높이의 돌기의 존재가 특히 문제로 되는 것을 밝혀내었다.

한편, 필기 내구성이라는 동적인 기계적 내구성은 투명 전기 전도층과 고분자 필름 등의 기판과의 사이의 밀착성도 중요하며 이러한 점으로부터도 본 발명자들은 검토를 거듭했다. 그 결과, 투명 전기 전도층의 바로 하층에 마립자를 함유하는 층을 투명 전기 전도층과 직접 접하도록 배치하면 투명 전기 전도층과 마립자를 함유하는 층과의 사이에서 박리를 발생시키는 것을 알았다. 이러한 점에 관해서도 검토한 결과, 마립자를 함유하는 층 표면의 돌기 높이에 돌기 밀도를 조절하는 것이 중요하며 또한 이러한 마립자를 함유하는 층과 투명 전기 전도층의 사이에 투명 전기 전도층과 접하여 가교 중합체층을 설치하는 것이 매우 효과적임을 밝혀내었다.

이러한 발견에 근거하여 연구를 거듭한 결과, 본 발명을 완성하였다. 즉, 본 발명은 투명 전기 전도층

표면의 돌기 높기 및 돌기 밀도의 제어, 투명 전기 전도층과 기판 사이의 미립자를 함유하는 층의 돌기 높기 및 돌기 밀도의 제어, 및 투명 전기 전도층과 접하도록 가교 중합체층을 배치함으로써 터치 패널용으로서 특히 유용한 투명 전기 전도성 적층체에 관한 것이다.

즉, 본 발명은 다음과 같다.

1. 투명 고분자 기판의 적어도 한쪽 면에 투명 전기 전도층이 배치되고, 또한 당해 투명 전기 전도층 표면이 미세한 요철을 갖는 투명 전기 전도성 적층체에 있어서, (1) 당해 투명 고분자 기판으로부터 투명 전기 전도층을 향하여 미립자를 함유하는 가교 중합체층(A)와 가교 중합체층(B)을 차례로 가지며, (2) 가교 중합체층(B)은 투명 전기 전도층과 접하며, (3) 투명 전기 전도층의 표면이, 평균 돌기 높이가 0.3 내지 1  $\mu\text{m}$ 의 범위이며 또한 돌기 밀도가 350 내지 1800개/ $\text{mm}^2$ 의 범위인 투명 전기 전도성 적층체.
2. 가교 중합체층(A)에서의 가교 중합체층(B)측의 표면이, 평균 돌기 높이가 0.3 내지 1  $\mu\text{m}$ 의 범위이며 또한 돌기 밀도가 350 내지 1800개/ $\text{mm}^2$ 의 범위인 상기 투명 전기 전도성 적층체.
3. 가교 중합체층(B)의 두께가 20 내지 110nm인 상기 투명 전기 전도성 적층체.
4. 가교 중합체층(A)가 이크릴 수지로 이루어진 방사선 경화 수지층인 상기 투명 전기 전도성 적층체.
5. 미립자의 평균 입자 직경이 2 내지 4  $\mu\text{m}$ 인 상기 투명 전기 전도성 적층체.
6. 가교 중합체층(B)가 실질적으로 미립자를 함유하지 않는 상기 투명 전기 전도성 적층체.
7. 가교 중합체층(B)가, 금속 알콕사이드가 가수분해 및 중축합되어 이루어진 가교 중합체층인 상기 투명 전기 전도성 적층체.
8. 투명 고분자 기판이 열가소성 고분자의 필름 또는 시트인 상기 투명 전기 전도성 적층체.
9. 투명 전기 전도층이 금속 산화물로 주로 이루어지는 상기 투명 전기 전도성 적층체.
10. 열가소성 고분자의 필름 또는 시트를 투명 고분자 기판으로 하는 당해 기판의 한쪽 면에 금속 산화물로 주로 이루어진 투명 전기 전도층이 배치되며, 또한 투명 전기 전도층 표면이 미세한 요철을 갖는 투명 전기 전도성 적층체에 있어서, (1) 투명 고분자 기판으로부터 투명 전기 전도층을 향하여 평균 입자 직경이 2 내지 4  $\mu\text{m}$ 인 미립자를 함유하는 마크릴 수지로 이루어진 방사선 경화 수지층(A)과 미립자를 실질적으로 함유하지 않는 금속 알콕사이드가 가수분해 및 중축합되어 이루어진 가교 중합체층(B)을 차례로 가지며, (2) 가교 중합체층(B)이, 두께가 20 내지 110nm이며 투명 전기 전도층과 접하며, (3) 투명 전기 전도층의 표면이, 평균 돌기 높이가 0.3 내지 1  $\mu\text{m}$ 의 범위이며 돌기 밀도가 350 내지 1800개/ $\text{mm}^2$ 의 범위인 상기 투명 전기 전도성 적층체.
11. 미립자를 함유하는 가교 중합체층(A)와 가교 중합체층(B) 사이에 굴절률이 가교 중합체층(B)보다 높은 가교 중합체층(C)을 갖는 상기 투명 전기 전도성 적층체.
12. 투명 전기 전도층 표면에서 파장 450 내지 650nm에서의 평균 반사율이 5.5% 이하이며, 또한 투과광의 b값이 일본 공업규격 제729호에서 규정한  $L^*+b^*$  표색계의 크로마티시티 지수 b값으로 -2 내지 +3의 범위에 있는 항목 11의 투명 전기 전도성 적층체.
13. 가교 중합체층(C)의 굴절률이 1.7 이상이며 투명 전기 전도층의 굴절률이 +0.3 이하의 범위에 있으며 이의 막 두께가 20 내지 90nm의 범위에 있으며 가교 중합체층(B)의 굴절률이 1.35 내지 1.5의 범위에 있으며 이의 막 두께가 30 내지 110nm의 범위에 있으며 투명 전기 전도층의 막 두께가 12 내지 30nm의 범위에 있으며 가교 중합체층(C), 가교 중합체층(B) 및 투명 전기 전도층의 각각 막 두께(여기서, 각각 막 두께는 층의 굴절률에 막 두께를 곱한 값이다)의 합이 180 내지 230nm의 범위인 항목 12의 투명 전기 전도성 적층체.
14. 가교 중합체층(C)와 가교 중합체층(B)가 주로 금속 알콕사이드를 가수분해 및 중축합시켜 이루어진 가교 중합체층인 항목 13의 투명 전기 전도성 적층체.
15. 가교 중합체층(C)의 굴절률이 1.7 이상이며 투명 전기 전도층의 굴절률이 +0.3 이하의 범위에 있으며 당해 가교 중합체층(B)의 굴절률이 1.35 내지 1.5의 범위에 있으며 투명 전기 전도층의 막 두께가 12 내지 30nm의 범위에 있으며 가교 중합체층(B) 표면의 반사율이 파장 260 내지 390nm의 범위 내에서 극소점을 갖는 항목 12의 투명 전기 전도성 적층체.
16. 가교 중합체층(C)와 가교 중합체층(B)가 주로 금속 알콕사이드를 가수분해 및 중축합시켜 이루어진 가교 중합체층인 항목 15의 투명 전기 전도성 적층체.
17. 적어도 한 면에 투명 전기 전도층이 설치된 2장의 투명 전극 기판이 서로 투명 전기 전도층끼리 마주 보도록 배치되어 구성된 터치 패널에 있어서, 적어도 한쪽의 투명 전극 기판으로서 항목 10에 따르는 투명 전기 전도성 적층체를 사용함을 특징으로 하는 터치 패널.
18. 투명 전기 전도성 적층체의 투명 전기 전도층이 설치된 면과 반대면에 투명 고분자의 필름 또는 시트가 적층된 항목 17의 터치 패널.

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 1 내지 비교예 6의 구체적인 터치 패널을 도시하는 모식도이다.

도 2는 실시예 9 및 비교예 7의 구체적인 터치 패널을 도시하는 모식도이다.

도 3은 실시예 10의 구체적인 터치 패널을 도시하는 모식도이다.

부호의 설명

- 1... 유리 기판
- 2... 투명 전기 전도층
- 3... 도트 스페이서
- 4... 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 또는 폴리카보네이트 필름
- 5... 가교 중합체층
- 6... 미립자를 함유하는 가교 중합체층
- 7... 가교 중합체층
- 8... 투명 전기 전도층
- 9... 가교 중합체층
- 10... 편광판
- 11... 폴리카보네이트 시트

본 발명의 투명 전기 전도성 적층체는 투명 고분자 기판의 적어도 한쪽 면측에 표면이 미세한 요철을 갖는 투명 전기 전도층을 갖는다. 당해 표면은 평균 돌기 높이가 0.3 내지 1 $\mu$ m의 범위이며 또한 돌기 밀도가 350 내지 1800개/ $\text{mm}^2$ 의 범위라는 특징을 갖는다.

이러한 평균 돌기 높이는 250 $\mu$ m 각내의 돌기를 무작위로 10 내지 20개를 선택하고 돌기 높이를 개별적으로 측정하여 다음, 돌기 높이의 평균치로서 산출한다.

당해 평균 돌기 높이가 1 $\mu$ m를 초과하는 경우, 미립자의 밀도에 관계없이 돌기 주변부에서 투명 전기 전도층이 박리되며 터치 패널의 입력성능이 저하된다(예: 오인력의 발생, 위치 검출 정밀도의 불량 등). 투명 전기 전도층 표면의 평균 돌기 높이를 0.3 내지 1 $\mu$ m의 범위로 함으로써 돌기 주변부에서 투명 전기 전도층이 박리되지 않고 필기 내구성이 현저히 향상된다. 또한, 평균 돌기 높이가 0.3 $\mu$ m 미만인 경우에는 가동 전극 기판과 고정 전극 기판의 전극면끼리 접촉이 발생하여 터치 패널이 정상으로 동작하지 않는 문제나 가동 전극 기판과 고정 전극 기판 사이에서 간섭 줄무늬가 발생하여 디스플레이 화면에 보기 어려워지는 문제가 있다. 바람직한 평균 돌기 높이는 0.35 내지 1.00 $\mu$ m, 보다 바람직하게는 평균 돌기 높이는 0.40 내지 1.00 $\mu$ m의 범위내이다.

물론, 전체 돌기 높이가 0.3 내지 1 $\mu$ m의 범위에 있을 필요는 없다. 0.1 내지 0.3 $\mu$ m 높이의 돌기나 1.0 내지 1.5 $\mu$ m 높이의 돌기가 다소 존재하고 있어도 평균 돌기 높이가 0.3 내지 1 $\mu$ m의 범위에 있으면 본 발명의 효과에는 실질적으로 영향이 없다. 그러나 돌기 높이가 높은 돌기가 상당히 존재하는 것은 필기 내구성의 관점에서 바람직하지 않으므로 최대 돌기 높이는 바람직하게는 1.5 $\mu$ m 이하, 보다 바람직하게는 1.2 $\mu$ m 이하이다.

또한, 가동 전극 기판과 고정 전극 기판 사이의 간섭 줄무늬 발생을 방지하기 위해서는 투명 전기 전도층 표면의 돌기 밀도를 350 내지 1800개/ $\text{mm}^2$ 으로 하는 것이 중요하다. 돌기 밀도가 350개/ $\text{mm}^2$  미만에서는 간섭 줄무늬 발생 방지효과가 작다. 한편, 돌기 밀도가 1800개/ $\text{mm}^2$ 를 초과하면 투명 전기 전도성 적층체의 헤이즈가 증가하여 디스플레이의 문자가 희미해져서 보기 어려워지는 문제가 있어서 바람직하지 않다. 바람직한 돌기 밀도는 400 내지 1600개/ $\text{mm}^2$ , 보다 바람직한 돌기 밀도는 450 내지 1550개/ $\text{mm}^2$ 의 범위내이다.

투명 전기 전도층 표면의 평균 돌기 높이가 0.3 내지 1 $\mu$ m이며 또한 투명 전기 전도층 표면의 돌기 밀도가 350 내지 1800개/ $\text{mm}^2$ 일 때, 바람직하게는 투명 전기 전도층 표면의 평균 돌기 높이가 0.35 내지 1 $\mu$ m이며 또한 투명 전기 전도층 표면의 돌기 밀도가 400 내지 1600개/ $\text{mm}^2$ 일 때, 터치 패널의 필기 내구성이 우수하며 또한 가동 전극 기판과 고정 전극 기판 사이에서 간섭 줄무늬의 발생이 없는 동시에 디스플레이의 문자가 희미해지는 일이 없어서 매우 읽기 쉽다.

본 발명의 투명 전기 전도성 적층체를 구성하는 투명 고분자 기판에 관해서 설명한다.

본 발명에 적절하게 사용되는 투명 고분자 기판에 대해서는 특별히 한정하지는 않지만 기판의 투명성은 높은 것이 바람직하며 구체적으로 400 내지 700nm의 파장 영역에서의 광선 투과율의 평균치가 60% 이상이 바람직하며 85% 이상이 보다 바람직하다.

본 발명의 투명 전기 전도성 적층체를 가동 전극 기판으로서 사용하는 경우에는 가요성이 있는 것이 바람직하다. 이러한 투명 고분자 기판으로서 투명성이 양호한 열가소성 고분자로 이루어진 필름 또는 시트가 적절하게 사용된다. 구체적으로는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리알릴레이트, 폴리메테르실론, 폴리실론, 트리아세틸셀룰로오스, 다이세틸셀룰로오스, 폴리올레핀의 필름 또는 시트를 들 수 있다. 이들 필름 또는 시트상의 기판은 일반적인 용융압출법 또는 용액유연(流延)법 등에 의해 적절하게 성형된다. 이들은 필요에 따라 1축 연신 또는 2축 연신을 실시하여 기계적 강도를 높이거나 광학적 기능을 높이거나 할 수 있다. 또한, 이들 기판은 필요에 따라 동축 또는 이중의 기판을 점착제나 점착제를 게재시켜 적층한 구성으로 사용할 수 있다.

이러한 투명 고분자 기판의 두께는 약 10 내지 400 $\mu$ m이 바람직하며 터치 패널의 동작 특성, 압흔, 가변음의 관점 등에서는 20 내지 200 $\mu$ m의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 투명 전기 전도성

적층체의 투명 전기 전도층이 설치된 면과 반대면에 투명 고분자의 필름 또는 시트를 접착제나 점착제를 개재시켜 복수 적층하고 상치 방지 기능, 엔티글레어 기능, 엔티리플렉션 기능 등을 갖게 한 후에 터치 패널의 가동 전극 기관으로서 사용할 수 있다. 상기한 투명 전기 전도성 적층체의 투명 전기 전도층이 설치된 면과 반대면에 적층되는 투명 고분자의 필름 또는 시트의 두께는 20 내지 400  $\mu\text{m}$ 가 바람직하며 50 내지 200  $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하며 70 내지 200  $\mu\text{m}$ 의 범위에 있는 것이 가장 바람직하다.

본 발명의 투명 전기 전도성 적층체를 가동 전극 기관으로서 사용하는 경우, 고정 전극 기관으로서서는 유리 전극 기관을 이용할 수 있다.

또한, 본 발명의 투명 전기 전도성 적층체를 고정 전극 기관으로서 사용하는 경우에는 가요성은 필수적이지 아니며 터치 패널의 사용 형태에 따라서는 오히려 외력에 대한 변형이 적은 특성(강직성)이 필요해지는 경우도 있다. 따라서 투명 고분자 기관으로서서는 열가소성 고분자로 이루어진 필름 또는 시트 이외에, 예를 들면, 에폭시 수지 등의 열경화 수지의 시트나 아크릴 수지 등의 자외선 경화수지의 시트를 사용할 수 있다. 또한, 이러한 투명 고분자 기관의 성형방법으로서서는 상기한 방법 이외에 사출성형법, 주형(注射) 중합 성형법 등도 사용할 수 있다. 또한, 이들 투명 고분자 기관은 필요에 따라 동종 또는 이종의 투명 고분자의 필름 또는 시트를 접착제나 점착제를 개재시켜 적층한 구성으로 사용할 수 있다. 이와 같이 해서 수록되는 기관의 두께는 약 10 내지 2000  $\mu\text{m}$ 가 바람직하며 50 내지 1100  $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하며 70 내지 1100  $\mu\text{m}$ 의 범위에 있는 것이 가장 바람직하다.

휴대형의 정보기기에 적합한 터치 패널을 제작하기 위해서는 오히려, 본 발명의 투명 전기 전도성 적층체의 투명 전기 전도층이 설치된 면과 반대면에 투명 고분자의 필름 또는 시트를 접착제나 점착제를 개재시켜 복수 적층하여 강성을 갖게 한 후에 터치 패널의 고정 전극 기관으로서 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같이 함으로써 경량이며 깨지지 않는 휴대형의 정보기기에 적합한 터치 패널이 수득된다. 상기한 투명 전기 전도성 적층체의 투명 전기 전도층이 설치된 면과 반대면에 적층되는 투명 고분자의 필름 또는 시트의 두께는 50 내지 2000  $\mu\text{m}$ 가 바람직하며 70 내지 2000  $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하며 70 내지 1100  $\mu\text{m}$ 의 범위에 있는 것이 가장 바람직하다.

또한, 최근에는 터치 패널의 입력측(사용자측)의 면에 편광판(또는 편광판 및 위상차판)을 적층한 구성의 신규한 타입의 터치 패널이 개발되고 있다. 이러한 구성의 이점은 주로 상기한 편광판(또는 편광판 및 위상차판)의 광학작용에 의해 터치 패널 내부에서 외래광선의 반사율을 절반 이하로 감소하여 터치 패널을 설치한 상태에서 디스플레이의 콘트라스트를 향상시키는 것이다.

여기서, 이러한 타입의 터치 패널을 액정 표시장치(LCD) 위에 부착한 경우에는 전극 기관을 편광이 통과하는 점으로부터 투명 고분자 기관으로서 광학 동방성이 우수한 특성을 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 투명 고분자 기관의 지상축(透射軸) 방향의 굴절률을  $n_x$ , 전상축(進相軸) 방향의 굴절률을  $n_y$ , 기관의 두께를  $d(\text{nm})$ 으로 하는 경우에  $\text{Re}-(n_x-n_y) \times d(\text{nm})$ 으로 나타내는 면내(面内) 리터레이션 값  $\text{Re}$ 가 적어도 30nm 이하인 것이 바람직하며, 20nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 여기서 투명 고분자 기관의 면내 리터레이션값은 다파장 복굴절을 측정장치(니혼분고가부시키가이샤 제품 N-150)를 사용하여 측정된 파장 590nm에서의 값으로 대표되고 있다.

이들 광학 동방성이 우수한 특성을 나타내는 투명 고분자 기관으로서서는 상기 중에서도 폴리카보네이트, 비결정성 폴리알릴레이트, 폴리메테르설펜, 폴리설펜, 트리아세틸셀룰로스, 디아세틸셀룰로스, 비결정성 폴리올레핀의 필름 또는 시트, 에폭시 수지 등의 열경화 수지나 아크릴 수지 등의 자외선 경화 수지로 이루어진 시트가 바람직하다. 성형성이나 제조원가, 열적 안정성 등의 관점에서는 폴리카보네이트, 비결정성 폴리알릴레이트, 폴리메테르설펜, 폴리설펜, 비결정성 폴리올레핀의 필름 또는 시트가 가장 바람직하다.

폴리카보네이트로서는, 예를 들면, 비스페놀 A, 1,1-디(4-페놀)사이클로헥실리덴, 3,3,5-트리메틸-1,1-디(4-페놀)사이클로헥실리덴, 플루오렌-9,9-디(4-페놀) 및 플루오렌-9,9-디(3-메틸-4-페놀) 등으로 이루어진 그룹에서 선택하는 하나 이상의 비스페놀 화합물을 단량체 단위로 하는 중합체, 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물이며 평균 분자량이 약 15000 내지 100000 범위의 폴리카보네이트(예: 「판라이트」(대이전가세이카부시키가이샤 제품), 「Apec HT」(바이엘사 제품))가 바람직하게 사용된다.

또한, 비결정성 폴리알릴레이트로서는 「앨릭」(가네가후치가카쿠고교가부시키가이샤 제품), 「U 폴리머 J」(유니타카가부시키가이샤 제품), 「미사릴」(미소노바사 제품) 등이 예시된다.

또한, 비결정성 폴리올레핀으로서 「제오노아」(니혼제온가부시키가이샤 제품), 「아톤」(JSR가부시키가이샤 제품)가 예시된다.

투명 고분자 기관의 제조방법으로서서는 용융압출법이나 용액유연법, 사출성형법 등의 방법이 예시된다. 우수한 광학 동방성을 얻는 관점에서는 특히 용액유연법을 사용하여 제조하는 것이 바람직하다.

이와 같이 예시된 전극 기관을 편광이 통과하는 타입의 터치 패널의 용도에서는 전극 기관 및 투명 고분자 기관의 면내 리터레이션값이 대단히 중요하지만 이때 추가하여 전극 기관 및 투명 고분자 기관의 3차원 굴절을 측정도 중요하다. 즉 전극 기관 및 투명 고분자 기관의 약 두께 방향의 굴절률을  $n_z$ 로 할 때  $K=[(n_x+n_y)/2-n_z] \times d$ 의  $K$ 값이 -250 내지 +150nm인 것이 바람직하며 -200 내지 +100nm의 범위에 있는 것이 터치 패널의 우수한 시야각 특성을 얻는 데에 보다 바람직하다.

본 발명의 투명 전기 전도성 적층체는 투명 고분자 기관의 투명 전기 전도층이 배치된 쪽에 미립자를 함유하는 가교 중합체층(S)을 갖는다.

여기서, 미립자로서는, 예를 들면, 실리카 미립자, 가교 아크릴 미립자, 가교 폴리스티렌 미립자 등을 들 수 있다. 당해 미립자의 평균 입자 직경은 2 내지 4  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 평균 입자 직경이 4  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 가교 중합체층의 약 두께에 크게 하는 것이 필요하므로 결과적으로 미립자의 평균 입자 직경의 격차나 가교 중합체층의 약 두께의 격차의 영향에 의해 평균 풀기 높이가 0.3 내지 1  $\mu\text{m}$ 의 범위에 들어가지도록 도포 조건을 제어하는 것은 곤란하다. 미립자의 바람직한 평균 입자 직경은 2.0 내지

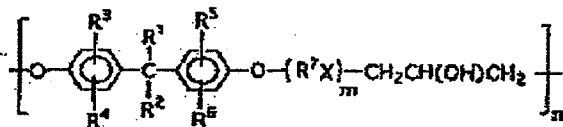
3.8  $\mu\text{m}$ 이다.

본 발명의 미립자를 함유하는 가교 중합체층(A)은 통상적으로 모노머 및/또는 올리고머 원료에 미립자를 첨가한 층을 지지선이나 전지선 등의 방사선이나 열에 의한 중합반응에 따라 경화되어 수득되는 가교형의 중합체의 층이다. 이러한 가교 중합체로서는 메틸트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란 등의 규소알콕시 이드를 모노머 및/또는 올리고머 원료로 하는 오가노실란 중합체, 에테르화메틸올릴란의 층을 모노머 및/또는 올리고머 원료로 하는 메릴린 열경화 수지, 페녹시 수지, 에폭시 수지 등의 열경화 수지, 폴리올이 크릴레이트, 폴리에스테르아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 에폭시아크릴레이트 등의 다관능성 아크릴 레이트를 모노머 및/또는 올리고머 원료로 하는 방사선 경화 수지를 들 수 있다. 이들 중지선이나 도전성 레지 아크릴레이트 수지 등을 사용하는 방사선 경화 수지는 방사선의 조사에 의해 비교적 단시간에 가교도가 높은 가교 중합체층이 수득되는 점으로부터 제조공정에 대한 부하가 적으며 또한 중합체층으로서 강도가 강한 특성이 있으며 가장 바람직하게 사용된다. 양해 미립자의 입자 직경, 미립자와 가교 중합체의 혼합 비율, 가교 중합체층의 막 두께 등을 조합함으로써 평균 크기 높이가 0.3 내지 1  $\mu\text{m}$ 의 범위에 들어 가도록 제어한다.

방사선 경화수지는 자외선이나 전자선 등의 방사선을 조사함으로써 중합이 진행되는 수지를 가리키며, 단, 구조내에서 2개 이상의 아크릴로일기를 갖는 디안은성 아크릴레이트 성분은 수지 조성물에 함유하는 아크릴 수지를 들 수 있다. 예를 들면, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판에틸렌옥사이드 변성 트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판프로판올필렌옥사이드 변성 트리메타크릴레이트, 이소시아누로산 에틸렌옥사이드 변성 트리메타크릴레이트, 펜타에리스리톨펜타트리아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타트리아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 디메틸톨트리아크릴로데카디카크릴레이트 등의 각종 아크릴레이트 모노머나 올리에스테르 변성 아크릴레이트, 우레탄 변성 아크릴레이트, 에폭시 변성 아크릴레이트 등의 디안성성 아크릴레이트와 올리고머 등이 더치 해블 용도에 바람직하다. 이들 모노머 및/또는 올리고머 원료는 단독으로 사용하거나 몇종류를 혼합하여 사용할 수 있으며 또한 경우에 따라서는 구조일옥사이드의 가수분해 촉합물을 조성중에 적당 첨가하는 것도 바람직하게 실시된다.

또한, 자외선 조사에 의해 수지층의 경화를 실시하는 경우에는 공지의 광반응기시제가 적량 첨가된다. 광반응기시제로서는, 예를 들면, 디에톡시아세트페논, 2-메틸-1-(4-메틸티오)페닐-2-모르폴리노프로판, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤 등의 아세토펴계 화합물; 벤조인, 벤질디에틸케탈 등의 벤조인계 화합물; 덴도핀은, 벤조피논조산 등의 벤조피논계 화합물; 티옥산존, 2,4-디모르폴리옥산존 등의 티옥산존계 화합물 등을 들 수 있다.

폐독식 음영화 수치로서는, 예를 들면, 다음 화학식(1)의 폐독식 수치, 폐독시에테르 수치, 폐독시에스테르 수치를 다윈양성-에소시에네이트 화학물로부터 음영으로 가교시킨 것을 들 수 있다.



위의 화학식 1에서,

R' 내지 R"은 동일하거나 상이한 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬 그룹이며,

R<sup>7</sup>은 탄소수 2 내지 5의 알킬렌 그룹이며,

X는 에테르기, 에스테르 그룹이며,

$m$ 은 0 내지 3의 정수이며,

$n$ 은 20 내지 300의 정수이다.

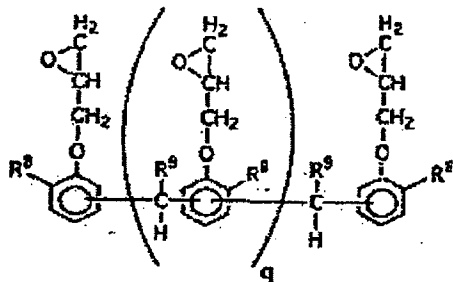
이중에서도 특히  $R^1$ ,  $R^2$ 는 메틸 그룹,  $R^4$  내지  $R^6$ 은 수소,  $R^7$ 은 펜틸렌 그룹이 합성이 용이하여 생산성의 면에서 바람직하다.

또한, 디판논성 미소시아네이트 화합물로서는 1분자중에 미소시아네이트기를 2개 이상 함유하는 화합물이면 양호하여 다음의 것이 예시된다. 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트트리메틸올프프로판에덕트체, t-사이프로헥산-1,4-다이소시아네이트, m-페닐렌다이소시아네이트, p-페닐렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 1,3,6-헥사메틸렌트리소시아네이트, 미소포론다이소시아네이트, 1,5-나프틸렌다이소시아네이트, 톨리딘다이소시아네이트, 크실릴렌다이소시아네이트, 수소 첨가 크실릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-다이소시아네이트, 수소 첨가 디페닐메탄-4,4'-다이소시아네이트, 라이산딘다이소시아네이트, 라이신에스테르트라이소시아네이트, 트라이페닐메탄트라이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트페닐)티오포스페이트, m-테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트, p-테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트, 1,6,11-운데칸트라이소시아네이트, 1,8-다이소시아네이트-4-이소시아네이트디메틸옥탄, 비시아이프로헥탄트라이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트 등의 폴리이소시아네이트 및 이들의 혼합물 또는 다가 알콜 부가체 등. 이중에서도 특히 병용성, 반응성의 관점에서 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트트리메틸올프프로판에덕트체, 헥사메틸렌다이소시아네이트가 바람직하다.

이외에 반응촉진제로서 공지된 트리메틸렌디아민 등의 3급 아민, 다부틸주석디라우레이트 등의 유기 주석 화합물을 적량 첨가하는 것으로 가교 속도를 향상시킬 수 있다.

또한, 에폭시 열경화 수지로서는, 예를 들면, 다음 화학식(2)의 노불락형의 에폭시 수지를 열적으로 가교시킨 것이 바람직하다.

화학식 2



위의 화학식 2에서,

$R^9$ 은 수소 또는 메틸 그룹이며,

$R^9$ 은 수소 또는 글리시딜페닐에테르 그룹이며,

$q$ 는 1 내지 50의 정수이지만 실제로  $q$ 의 값은 일반적으로 분포를 가지며 특정하기 어렵지만 평균적인 수로서 큰 편이 바람직하며 30이상이며 50상이 보다 바람직하다.

이러한 에폭시 수지를 가교시키는 경화제로서는 공지된 것이 적용된다. 예를 들면, 아민계 폴리이미노아미드계, 산 및 산 무수물, 이마다졸, 머캅탄, 페놀 수지 등의 경화제가 사용된다. 이들 중에서도 산 무수물 및 지방족 아민류가 바람직하게 사용되며 보다 바람직하게는 산 무수물이다. 산 무수물로서는 메틸헥사하이드로무스프탈산, 메틸테트라하이드로무스프탈산 등의 지방족 산 무수물, 무스프탈산 등의 방향족 산 무수물, 도데세닐무스프탈산 등의 지방족 산 무수물을 들 수 있지만 특히 메틸헥사하이드로무스프탈산이 바람직하다. 또한, 지방족 아민으로서 비스(4-아미노-3-메틸디사이클로헥실)메탄, 디아미노사이클로헥실메탄, 이소포논디아민 등을 들 수 있으며 특히 비스(4-아미노-3-메틸디사이클로헥실)메탄이 바람직하다.

여기서, 경화제로서 산 무수물을 사용하는 경우, 에폭시 수지와 산 무수물의 경화반응을 촉진하는 반응촉진제를 첨가할 수 있다. 반응촉진제로서 벤즈디메틸아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노)페놀, 피리딘, 1,8-디아자비사이올로(5,4,0)운데센-1 등의 공지된 2급, 3급 아민류나 이마다졸류 등의 경화 촉매를 들 수 있다.

또한, 규소알콕사이드의 중합체로서는 2 내지 4관능성, 보다 바람직하게는 3 내지 4관능성의 규소알콕사이드를 둘 이상 혼합하여 사용하는 것이 바람직하며 이들을 미리 용액 속에서 적절하게 가수분해 및 탈수축합을 실시하여 적절하게 올리고머화시킨 것도 바람직하게 사용된다.

규소알콕사이드로서는, 예를 들면, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -글리시옥시프로필트리메톡시실란,  $\beta$ -(3,4-에폭디사이클로헥실)메틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸) $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N- $\beta$ (아미노에틸) $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란을 들 수 있다.

이들 규소알콕사이드는 가열에 의해 중합이 진행되지만 필요에 따라 자외선 등의 광선 광선을 도포하여 조사함으로써 가교도를 보다 높일 수 있다.

본 발명의 미립자를 함유하는 가교 중합체층(A)는 투명 고분자 기판 위에 직접 또는 적당한 앵커층을 개재시켜 형성된다. 이러한 앵커층으로서, 예를 들면, 다음과 같은 것을 들 수 있다. (1) 양해 중합체층과 기판의 밀착성을 향상시키는 기능을 갖는 층, (2) K값이 음의 삼차원 굴절률 특성을 갖는 층 등의 각종 위상 보상층, (3) 기판에 가해지는 응력(수직 응력, 수평 응력)을 완화하는 점탄성 특성층

갖는 층, 예를 들면, 실온 부근에서의 저장 탄성률이 약  $1\text{kg}/\text{mm}^2$  이하인 층, (4) 수분이나 공기의 투과를 방지하는 기능 또는 수분이나 공기를 흡수하는 기능을 갖는 층, (5) 자외선이나 적외선을 흡수하는 기능을 갖는 층, (6) 기판의 대전성을 저하시키는 기능을 갖는 층 등을 바람직하게 들 수 있다.

본 발명의 미립자를 함유하는 가교 중합체층(A)의 형성방법으로서 상기한 모노머 및/또는 올리고머 원료에 미립자를 첨가하여 다시 필요에 따라 광반응개시제, 경화제, 촉매 등을 첨가한 다음, 각종 유기용매에 용해하여 농도나 점도를 조절한 도포액을 조정한다. 이것을 투명 고분자 기판 위에 도포한 다음, 방사선 조사나 가열처리 등에 의해 용을 경화시킨다. 도포방식으로서, 예를 들면, 마이크로그래비아 피복법, 다이아 바 피복법, 디렉트그래비아 피복법, 리버스로울 피복법, 커튼 피복법, 스프레이 피복법, 롬바 피복법, 다이 피복법, 니프 피복법, 스펀 피복법 등의 각종 도포방법이 사용된다.

본 발명에 따르면 미립자를 함유하는 가교 중합체층(A) 위에 가교 중합체층(B)을 개재시켜 투명 전기 전

도층을 설치함으로써 투명 전기 전도성 적층체의 광학 특성, 기계적 특성이 향상된다. 여기서, 가교 중합체층(B)은 금속 알콕사이드를 가수분해 및 중축합하여 이루어진 것이 적절하다. 당해 금속 알콕사이드 중에서도 기계적 강도나 안정성, 투명 전기 전도율이나 기판 통과 및 밀착성 등이 우수하다는 관점에서 티타늄알콕사이드, 지르코늄알콕사이드 및 규소알콕사이드가 바람직하다. 이들 금속 알콕사이드의 구체적인 예와 가교 중합체층(B)의 형성방법에 관해서는 후술한다. 또한, 이들 모노머 및/또는 올리고머 원료는 2종류 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

이러한 가교 중합체층(B)에는 미립자 등의 첨가제를 함유할 수 있지만 투명 전기 전도층의 표면 돌기 높이 및 돌기 밀도를 제어하는 것이 어려워지며 가교 중합체층(B)의 층으로서의 강도가 약해지므로 미립자 등의 첨가제는 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.

미립자를 함유하는 가교 중합체층(A)와 투명 전기 전도층 사이에 가교 중합체 층(B)만을 적층하는 경우에는 가교 중합체층(B)의 두께는 바람직하게는 200Å 이상, 보다 바람직하게는 250Å 이상, 더욱 바람직하게는 300Å 이상이다. 막 두께가 20nm 미만에서는 투명 전기 전도성 적층체의 광학 특성이나 기계적 특성의 향상 효과가 작다. 또한, 막 두께의 상한은 바람직하게는 110nm 이하, 보다 바람직하게는 100nm 이하이다. 110nm를 초과하면 투명 전기 전도성 적층체의 광학 특성, 기계적 특성이 도리어 나쁘게 되는 경우가 있다.

미립자를 함유하는 가교 중합체층(A)와 가교 중합체층(B) 사이에 가교 중합체층(B)보다 굴절률이 높은 가교 중합체층(C)을 설치함으로써 투명 전기 전도성 적층체의 가시광선 영역의 반사율이 저하되며 투과율을 향상할 수 있다. 이러한 경우, 특히 가교 중합체층(C), 가교 중합체층(B) 및 투명 전기 전도층의 광학 막 두께를 조정함으로써 투명 전기 전도층 표면에서 파장 450 내지 650nm에서의 평균 반사율이 5.5% 이하이며 투과광의 b\*값을 일본 공업규격 제229호에서 정하는 L\*a\*b\* 표색계의 크로마티시티 지수 b\*값으로 -2 내지 +3의 범위로 하는 것이 바람직하다. 평균 반사율을 5.5% 이하, b\*값을 -2 내지 +3으로 함으로써 터치 패널을 디스플레이 위에 부착해도 디스플레이를 쉽게 볼 수 있는 것을 해치는 경우가 거의 없다.

상기한 평균 반사율 및 b\*값을 실현하기 위한 조건은 다음과 같다.

즉, (1) 가교 중합체층(C)은 이의 굴절률이 1.70이상이며 투명 전기 전도층의 굴절을 +0.3 이하의 범위에 있으며 이의 막 두께가 20 내지 90nm의 범위에 있으며 가교 중합체층(B)은 이의 굴절률이 1.35 내지 1.5의 범위에 있으며 이의 막 두께가 30 내지 110nm의 범위에 있으며 투명 전기 전도층은 막 두께가 12 내지 30nm의 범위에 있으며 그리고 가교 중합체층(C), 가교 중합체층(B) 및 투명 전기 전도층의 광학 막 두께 (여기서, 광학 막 두께는 층의 굴절률에 막 두께를 곱한 값이다)의 합이 180 내지 230nm의 범위인 경우.

또는, (2) 가교 중합체층(C)은 이의 굴절률이 1.70이상이며 투명 전기 전도층의 굴절을 +0.3 이하의 범위에 있으며 가교 중합체층(B)은 이의 굴절률이 1.35 내지 1.5의 범위에 있으며 투명 전기 전도층은 막 두께가 12 내지 30nm의 범위에 있으며 중합체층(B) 표면의 반사율이 파장 260 내지 390nm의 범위내에 극소점을 갖는 경우.

가교 중합체층(C) 및 가교 중합체층(B)는 주로 금속 알콕사이드를 가수분해 및 중축합하여 이루어진 가교 중합체층인 것이 바람직하다. 금속 알콕사이드를 가수분해 및 중축합하여 이루어진 중합체층 속에서도 기계적 강도나 안정성, 투명 전기 전도율이나 가교 중합체층 통과 및 밀착성 등이 우수하다는 관점에서 티타늄알콕사이드, 지르코늄알콕사이드 및 규소알콕사이드를 가수분해 및 중축합하여 이루어진 중합체층이 바람직하다.

티타늄알콕사이드로서는, 예를 들면, 티타늄테트라에소프로폭사이드, 테트라-n-프로필옥타히드레이트, 티타늄테트라-n-부톡사이드, 테트라키스(2-에틸헥실옥시)티타늄이드 등이 예시되며 또한, 지르코늄알콕사이드로서는, 예를 들면, 지르코늄테트라에소프로폭사이드, 지르코늄테트라-n-부톡사이드 등이 예시된다.

규소알콕사이드로서는, 예를 들면, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, γ-글리시옥시프로필트리메톡시실란, β-(3,4-에폭시사이클로헥실)메틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, N-β(아미노에틸)γ-아미노프로필트리메톡시실란, N-β(아미노에틸)γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, γ-아미노프로필트리메톡시실란 등이 예시된다. 이들 규소알콕사이드는 필요에 따라 층의 기계적 강도나 밀착성 및 내용제성 등의 관점에서 2종류 이상을 혼합하여 사용하는 것이 바람직한 경우가 많으며 특히 규소알콕사이드의 전체 조성중에 중량 비율 0.5 내지 80%의 범위로 분자내에 아미노기를 갖는 규소알콕사이드가 함유되어 있는 것이 바람직하다.

이들 금속 알콕사이드는 모노머로서 사용하거나 미리 가수분해와 탈수 축합을 실시하여 적절하게 올리고머화하여 사용할 수 있다. 통상적으로 이들을 적당한 유기용매에 용해, 희석한 도포액을 기판 위에 도포한다. 기판 위에 형성된 도포액은 공기중의 수분 등에 의해 가수분해가 진행되며, 계속해서 탈수 축합중합이 진행된다. 일반적으로 중축합의 촉진에는 적당한 가열처리가 필요하며 도포법의 공정에서 100°C 이상의 온도에서 수분 이상의 열처리를 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 경우에 따라서는 상기한 열처리와 병행하여 자외선 등의 활성광선을 도포막에 조사함으로써 가교도를 보다 높일 수 있다.

희석 용제로서는 알콜계, 탄화수소계의 용제, 예를 들면, 메탄올, 2-프로판올, 부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 헥산, 사이클로헥산, 리그로인 등이 적절하지만 이외에도, 크실렌, 톨루엔, 사이클로헥산, 메틸이소부틸케톤, 아세트산이소부틸 등의 극성 용매도 사용할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상의 혼합 용제로서 사용할 수 있다.

본 발명에서의 투명 전기 전도층은 가교 중합체층(B) 위에 설치된다. 이러한 투명 전기 전도층으로서의 주된 금속 산화물로 이루어진 종이다. 터치 패널의 소비전력의 감소와 화로 처리상의 필요 등으로부터는 막 두께 12 내지 30nm에서 표면 저항값이 100 내지 2000Ω/□, 보다 바람직하게는 150 내지 2000Ω/□의 범위를 나타내는 투명 전기 전도층을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 투명 전기 전도층의 막 두께가 12nm 미만에서는 저항값의 경시 안정성이 떨어지는 경향이 있으며 또한 30nm를 초과하면 투명 전기 전도성 적층체의 투과율이 저하되므로 바람직하지 않다.

당해 금속 산화물로서는, 예를 들면, 인듐산화물, 인듐주석 산화물, 인듐산화물(ITO), 인듐이산화물 산화물을 들 수 있다. 또한, 이러한 투명 전기 전도층 중에는 다시 산화규소, 산화티탄, 산화알루미늄, 산



화지르코늄, 산화아연 등의 금속 산화물을 하나 이상 함유할 수 있다.

이들 투명 전기 전도층은 스퍼터링법, 이온플래임법, 진공증착법, CVD법 등의 공지된 진공 막 제조공정을 사용하여 형성할 수 있다. 이 중에서도 폭 방향, 길이 방향에서의 막 두께 균일성, 조성 균일성의 면에서는 스퍼터링법이 바람직하다.

터치 패널의 제조과정 또는 터치 패널이 디스플레이 위에 부착된 사용 형태에서 투명 고분자 기판의 상층 부착 또는 용제 손상을 방지하므로 당해 기판의 투명 전기 전도층을 설치한 쪽과 반대면에 경질 피복성 및/또는 내용제성을 갖는 가교 중합체층을 설치하는 것이 바람직하다. 이러한 가교 중합체층 중에 미립자를 함유시킴으로써 미끄러짐성, 간섭 줄무늬 방지성, 안티글레이어를 부여할 수 있다. 당해 가교 중합체로서는 상기와 바와 같은, 예를 들면, 마크팅계 수지 등의 방사선 경화 수지층, 페녹시 수지나 에폭시 수지 등의 열경화 수지 및 규소알콕사이드의 중합체를 들 수 있다. 이들 중에서도 마크팅 수지 등의 방사선 경화 수지는 방사선의 조사에 의해 비교적 단시간에 가교도가 높은 층이 수득되는 점으로부터 제조 공정에 대한 부하가 적으며 또한 막 강도가 강한 특징이 있으며 가장 바람직하게 사용된다.

이러한 가교 중합체층은 투명 고분자 기판 위에 직접 또는 적당한 앵커층을 개재시켜 적용된다. 이러한 앵커층으로서의 상기와 미립자를 함유하는 가교 중합체층(A)에 사용한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

이러한 가교 중합체층의 형성방법에 관해서도 상기와 미립자를 함유하는 가교 중합체층(A)의 형성방법과 동일한 방법을 사용할 수 있다.

## 실시예

다음에, 실시예에서 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만 투명 전기 전도층 표면의 평균 돌기 높이, 돌기 밀도, 10점 평균 조도(Rz), 필기 내구성의 평가방법은 다음과 같다.

### 평균 돌기 높이, 돌기 밀도

리얼 타임 주사형 레이저 현미경(레이저역코포레이션제, 1LM21D)을 사용하여 250 $\mu$ m각 시야내의 돌기를 무작위로 10 내지 20개를 선택하고 돌기 높이를 개별적으로 측정한다. 다음, 평균 돌기 높이를 산출한다. 또한, 동일 시야내의 돌기 수로부터 돌기 밀도(단위 면적당의 돌기수)를 산출한다.

### 10점 평균 조도(粗度)

촉침(觸針)식 단차(段差) 막후계(膜厚計)(SiScan사 제품, Dektak 3)를 사용하여 10점 평균 조도(Rz)를 측정한다. 측정 조건은 측정 길이 2mm, 측정 속도 4.8mm/분, 데이터 점수 1000, 바이패스 필터 20 $\mu$ m로 한다.

### 필기 내구성

본 발명의 투명 전기 전도성 적층체를 가동 전극 기판으로 하여 유리 전극 기판을 고정 전극 기판으로 하는 터치 패널을 제작한다. 단, 실시예 10에서는 본 발명의 투명 전기 전도성 적층체를 고정 전극 기판으로 하여 사용한다. 다음에, 알칸이 0.68인 폴리아세탈제 펜을 사용하여 터치 패널의 가동 전극 기판의 외면 중앙 20mm각의 범위에 가다귀나 문자를 50을 수으로 필기한다. 필의 필압 하중은 250g, 5만 문자 필기마다 리니어리티(linearity)를 측정한다. 리니어리티가 1.5%를 초과하기까지의 필기 문자수를 필기 내구성이라고 정의한다.

또한, 리니어리티의 측정방법은 다음과 같다.

가동 전극 기판 위 또는 고정 전극 기판 위의 평행 전극간에 적류 전압 5V를 인가한다. 평행 전극과 수직의 방향에 5mm 간격으로 전압을 측정한다. 측정 개시위치 A의 전압을 EA, 측정 종료위치 B의 전압을 EB, A로부터의 거리 X에서의 전압 실효치를 EX, 이론치를 ET, 리니어리티를 L이라고 하면,

$$ET = (EB - EA) \cdot X / (B - A) + EA$$

$$L(X) = (|ET - EX|) / (EB - EA) \cdot 100$$

실시예 1 내지 실시예 3, 비교예 1 내지 비교예 3

도 1은 본 발명의 한 가지 실시예를 도시하는 터치 패널이다. 도면 내의 (1)은 유리 기판, (2)와 (8)은 투명 전기 전도층, (3)은 도트 스페이서, (4)는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, (5)는 가교 중합체층, (6)은 미립자를 함유하는 가교 중합체층, (7)은 가교 중합체층이다. 그리고, 유리 기판(1), 투명 전기 전도층(2)과 도트 스페이서(3)에 의해 고정 전극 기판이 구성되며 PET 필름(4), 가교 중합체층(5), 미립자를 함유하는 가교 중합체층(6), 가교 중합체층(7), 투명 전기 전도층(8)에 의해 가동 전극 기판이 구성된다.

이러한 터치 패널은 다음과 같이 하여 제작한다. 우선, 두께 1.1mm의 유리 기판(1)의 양면에 딥 코팅법에 의해 SiO<sub>2</sub>층을 설치한 다음, 스퍼터링법에 의해 두께 18nm의 ITO층을 투명 전기 전도층(2)로서 설치한다. 다음에, ITO층 위에 높이 7 $\mu$ m, 직경 70 $\mu$ m, 피치 1.5mm의 도트 스페이서(3)를 설치함으로써 고정 전극 기판을 제작한다.

한편, 투명 고분자 기판으로서 두께 168 $\mu$ m의 PET 필름(데이전가부시키가이샤 제품 OFW)을 준비한다.

이어서, 가교 중합체층(5)을 형성하기 위해 폴리에스테르마크릴레이트(도미가가쿠가부시키가이샤 제품 알

로닉스 M8060) 50중량부, 디펜타테리스리톨릭사이크릴레이트(니혼가미쿠 가부시키키가이샤 제품 DPHA) 50중량부, 광개시제(시바가미가이샤 제품 알가큐머 184) 7중량부, 희석제로서 1-메톡시-2-프로판올 200중량부로 이루어진 도포액 L을 준비한다. PET 필름의 한 면에 이러한 도포액 L을 도포하여 도포막을 60°C에서 1분 동안 건조시킨다. 다음에, 강도 160w/cm의 고압 수은등을 사용하여 적산 광량 450mJ/cm<sup>2</sup>의 조건으로 광조사하여 도포막을 경화시킴으로써 가교 중합체층(5)(두께 약 3μm)을 설치한다.

다음에, 가교 중합체층(5)용 도포액 L에 마립자로서 평균 입자 직경이 약 3μm의 실리콘 가교 마립자(6E 도시비실리콘가부시키키가이샤 제품 토스필 130), 평균 입자 직경이 약 3.4μm의 마크릴 가교 마립자(내우 애고교가부시키키가이샤 제품 마트필 F5P), 평균 입자 직경이 약 4.5μm의 실리콘 가교 마립자(6E 도시비실리콘가부시키키가이샤 제품 토스필 145) 중의 어느 하나를 소정량 첨가함으로써 마립자를 함유하는 각종 가교 중합체층(6)용의 도포액 L'을 수득한다. PET 필름의 비도포면(가교 중합체층(5)가 설치되어 있지 않은 면) 위에 상기 중의 어느 하나의 도포액 L'을 경화층의 두께가 약 2 내지 3μm로 되도록 도포한다.

이어서, 60°C에서 1분 동안 건조한 다음, 강도 160w/cm의 고압 수은등을 사용하여 적산 광량 450mJ/cm<sup>2</sup>의 조건으로 광조사함으로써 마립자를 함유하는 가교 중합체층(6)을 형성한다.

이와 같이, 각각의 실시예에서 마립자의 입자 직경, 첨가량, 마립자를 함유하는 가교중합체층의 막 두께를 변화시킴으로써 평균 돌기 높이, 돌기 밀도의 상이한 마립자를 함유하는 각종 가교 중합체층(6)을 형성한다.

다음에, 가교 중합체층(7)용 도포액 N을 다음 순서로 준비한다. 즉, 물 720중량부와 2-프로판올 1080중량부와 아세트산 46중량부를 혼합한 후에 γ-글리시옥시프로필트리메톡시실란(신에쓰가쿠고교가부시키키가이샤 제품 KBM403) 480중량부와 메틸트리메톡시실란(신에쓰가쿠고교가부시키키가이샤 제품 KBM13) 240중량부와 N-β(마미노에틸) γ-아미노프로필트리메톡시실란(신에쓰가쿠고교가부시키키가이샤 제품 KBM603) 120중량부를 순차적으로 혼합하고 3시간 동안 교반하여 알콕시실란 혼합액의 가수분해 부분 촉합을 실시한다. 또한, 이것을 2-프로판올과 1-메톡시-2-프로판올의 중량 비율 1:1의 혼합 용매로 희석함으로써 가교 중합체층(7)용 도포액 N으로 한다. 이러한 도포액 N을 상기한 마립자를 함유하는 가교 중합체층(6) 위에 도포하고 130°C에서 5분 동안 열처리하여 막 두께 약 35nm의 가교 중합체층(7)을 형성한다.

다음에, 가교 중합체층(7) 위에 투명 전기 전도층(8)을 적층한다. 투명 전기 전도층(8)로서 DC 마그네트론 스퍼터링법에 의해 막 두께가 약 20nm로 되도록 인듐주석 산화물(ITO)층을 형성한다. 타겟으로서 산화인듐과 산화주석이 중량비 95:5의 조성으로 용진 밀도가 98%인 ITO 타겟을 사용한다. 스퍼터 장치내에 상기한 필름을 고정하고, 1.3mPa의 압력까지 배기를 실시하고, 이어서 Ar과 O<sub>2</sub>의 체적비 98.5:1.5의 혼합 가스를 도입하여 분위기 압력이 0.27Pa가 되도록 조정한다. 그리고 기판 온도가 50°C, 투입 전력밀도가 1W/cm<sup>2</sup>의 조건으로 스퍼터링을 실시하고 투명 전기 전도층(8)로서 가교 중합체층(7) 위에 ITO층을 적층한다. 이러한 투명 전기 전도층의 표면 저항은 약 300Ω/□이다. 이와 같이 수득한 투명 전기 전도성 적층체를 가동 전극 기판으로 한다.

또한, 비교예 3으로서 가교 중합체층(7)을 설치하지 않고 마립자를 함유하는 가교 중합체층(6) 위에 직접 ITO층을 적층함으로써 가동 전극기판을 제작한다.

이를 가동 전극 기판, 고정 전극 기판을 사용하여 도 1에 도시하는 터치 패널을 제작한다. 또한, 본 도면은 구성의 일부를 도시하는 개념도이며 주위의 절연층, 점착층, 외부로의 인출 회로는 생략되어 있다.

가동 전극 기판의 투명 전기 전도층(ITO층) 표면의 평균 돌기 높이, 돌기 밀도, 10점 평균 조도(Rz), 필기 내구성 시험결과를 표 1에 기재한다.

【표 1】

	마립자		ITO층 표면의 상태					평가
	평균 입자 직경(μm)	첨가량 (고형분 중의 중량부)	평균 돌기 높이(μm)	최대 돌기 높이(μm)	최소 돌기 높이(μm)	돌기 밀도 (개/mm <sup>2</sup> )	Rz (μm)	
실시예 1	3.0	0.7	0.49	0.65	0.34	820	0.22	>15
실시예 2	3.0	1.4	0.60	0.82	0.47	1170	0.19	>15
실시예 3	3.4	1.4	1.00	1.11	0.90	900	0.24	15
비교예 1	3.4	1.0	1.06	1.33	0.78	700	0.33	5
비교예 2	4.5	0.4	1.15	1.59	0.90	300	0.28	<5
비교예 3	3.4	1.4	1.00	1.11	0.90	900	0.24	<5

실시예 4 내지 실시예 6, 비교예 4 내지 비교예 6

실시예 1 내지 실시예 3과 동일하게 하여 각종 투명 전기 전도성 적층체를 제조한다. 이것을 가동 전극 기판으로 하여 도 1의 터치 패널을 제작한다. 가동 전극 기판 외면을 손가락으로 눌러 가동 전극 기판과 고정 전극을 접촉시켜 고정 전극 기판측에서 3파장 형광등에 의해 간섭 줄무늬 발생상황을 관찰한다. 평가결과를 표 2에 기재한다. 또한, 터치 패널을 LCD 위에 부착하고 문자를 보기 쉬운지를 관찰한다. 평

가 결과를 표 3에 기재한다.

[표 2]

	미립자		ITO층 표면의 상태					평가
	평균 입자 직경( $\mu\text{m}$ )	첨가량 (고형분 중의 중량부)	평균 돌기 높이( $\mu\text{m}$ )	최대 돌기 높이( $\mu\text{m}$ )	최소 돌기 높이( $\mu\text{m}$ )	돌기 밀도 ( $\text{개}/\text{mm}^2$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )	
실시예 4	3.0	1.7	0.73	0.84	0.60	1550	0.23	없음
실시예 5	3.0	1.4	0.60	0.82	0.47	1170	0.19	없음
실시예 6	3.0	1.0	0.64	0.72	0.52	1080	0.27	없음
실시예 7	3.0	0.7	0.55	0.82	0.39	860	0.22	없음
비교예 4	3.0	0.15	0.66	1.06	0.36	210	0.11	적게 있음
비교예 5	3.0	1.4	0.28	0.36	0.19	1340	0.09	있음

[표 3]

	미립자		ITO층 표면의 상태					평가
	평균 입자 직경( $\mu\text{m}$ )	첨가량 (고형분 중의 중량부)	평균 돌기 높이( $\mu\text{m}$ )	최대 돌기 높이( $\mu\text{m}$ )	최소 돌기 높이( $\mu\text{m}$ )	돌기 밀도 ( $\text{개}/\text{mm}^2$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )	
실시예 8	3.0	1.4	0.60	0.82	0.47	117	0.19	양호
비교예 6	3.0	2.3	0.77	0.88	0.67	2070	0.24	최미해진다

실시예 9; 비교예 7

도 2는 본 발명의 한가지 실시예를 도시하는 터치 패널이다. 도면 내의 (1)은 유리 기판, (2)와 (8)은 투명 전기 전도층, (3)은 도트 스페이서, (4)는 폴리카보네이트(PC) 필름, (5)는 가교 중합체층, (6)은 미립자를 함유하는 가교 중합체층, (7), (9)는 가교 중합체층, (10)은 편광판을 도시한다. 그리고 유리 기판(1), 투명 전기 전도층(2)과 도트 스페이서(3)에 의해 고정 전극 기판이 구성되며 편광판(10), PC 필름(4), 가교 중합체층(5), 미립자를 함유하는 가교 중합체층(6), 가교 중합체층(7), (9), 투명 전기 전도층(8)에 의해 가동 전극 기판이 구성된다. 이러한 터치 패널을 제작하기 위해 우선 실시예 1 내지 실시예 3과 동일한 방법으로 고정 전극기판을 제작한다.

실시예 9에서는 투명 고분자 기판으로서 PET 필름 대신에 두께  $100\mu\text{m}$ 의 PC 필름(다이진가부시키가이샤 제품 푸어에이스)을 사용한다. 그 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 평균 입자 직경  $3\mu\text{m}$ 의 미립자를 사용하여 한 면에 가교 중합체층(5)(두께 약  $3\mu\text{m}$ ), 반대 면에 미립자를 함유하는 가교 중합체층(6)(두께 약  $2.6\mu\text{m}$ )을 설치한다.

다음에, 가교 중합체층(9)을 도포액 N을 다음 순서로 준비한다. 즉, 테트라부톡시티타네이트(니폰소다가 부시키가이샤 제품 B-4)를 리그로인과 부탄올의 혼합 용매로 희석하여 가교 중합체층(9)용의 도포액 N으로 한다. 미립자를 함유하는 가교 중합체층(6) 위에 가교 중합체층(9)용 도포액 N을 도포하여  $130^\circ\text{C}$ 에서 2분 동안 열처리하여 막 두께 약  $41\text{nm}$ , 굴절률 약 1.82의 가교 중합체층(9)을 형성한다.

또한, 가교 중합체층(7)용 도포액으로서 실시예 1의 도포액 N을 사용한다. 이러한 도포액 N을 가교 중합체층(9) 위에 도포하여  $130^\circ\text{C}$ 로 5분 동안 열처리하여 막 두께 약  $51\text{nm}$ , 굴절률 약 1.47의 가교 중합체층(7)을 형성한다. 가교 중합체층(7)의 표면의 반사율의 극소 파장은  $300\text{nm}$ 이다.

이어서, 가교 중합체층(7) 위에 실시예 1과 동일하게 하여 투명 전기 전도층(8)을 형성하여 적층체를 제작한다. 실시예 9용의 전극 기판의 투명 전기 전도층의 표면 저항은 약  $300\Omega/\square$ 이며 투명 전기 전도층 표면의 평균 돌기 높이는  $0.6\mu\text{m}$ , 돌기 밀도는  $1170\text{개}/\text{mm}^2$ 이다. 이러한 적층체를 실시예 9의 가동 전극 기판으로 한다.

또한, 비교예 7에서는 투명 고분자 기판으로서 PET 필름 대신에 두께  $100\mu\text{m}$ 의 PC 필름(다이진가부시키가이샤 제품 푸어에이스)을 사용하고, 그 이외에는 비교예 2와 동일하게 하여 평균 입자 직경  $4.5\mu\text{m}$ 의 미립자를 사용하여 한 면에 가교 중합체층(5)(두께 약  $3\mu\text{m}$ ), 반대 면에 미립자를 함유하는 가교 중합체층(6)(두께 약  $3.1\mu\text{m}$ )을 설치한다. 다음에, 미립자를 함유하는 가교 중합체층(6) 위에 가교 중합체층(9)용 도포액 N을 도포하고  $130^\circ\text{C}$ 에서 2분 동안 열처리하여 막 두께 약  $41\text{nm}$ , 굴절률 약 1.82의 가교 중합체층(9)을 형성한다. 또한, 가교 중합체층(7)용 도포액으로서 실시예 1의 도포액 N을 사용한다. 이러한

도포액 B를 가교 중합체층(9) 위에 도포하고 130°C에서 5분 동안 열처리하여 막 두께 약 51nm, 굴절율 약 1.47의 가교 중합체층(7)을 형성한다. 가교 중합체층(7)의 표면 반사율의 극소 파장은 300nm이다.

이어서, 가교 중합체층(7) 위에 실시예 1과 동일하게 하여 투명 전기 전도층(8)을 형성하여 적층체를 제작한다. 이러한 비교예 7은의 전극 기관의 투명 전기 전도층의 표면 저항은 약 300Ω/□이며 투명 전기 전도층 표면의 평균 돌기 높이는 1.15μm, 돌기 밀도는 300개/mm<sup>2</sup>이다. 이러한 적층체를 비교예 7의 가동 전극 기관으로 한다.

이들의 전극 기관, 고정 전극 기관 및 편광판(산리쓰가부시키가이샤 제품 LLC2-9218ABHSF)를 사용하여 도 2에 도시하는 터치 패널을 제작한다. 또한, 본 도면은 구성의 일부를 도시하는 개념도이며 주위의 절연층, 접착층, 외부로의 인출 회로는 생략되어 있다.

실시예 9의 터치 패널의 필기 내구성은 20만회로서 매우 우수하다.

한편, 비교예 7의 터치 패널의 필기 내구성은 5만회로서 떨어진다.

#### 실시예 10

도 3은 본 발명의 한가지 실시예를 도시하는 터치 패널이다. 도면 내의 (3)은 도트 스페이서, (4)는 PET 필름 또는 PC 필름, (5)는 가교 중합체층, 6은 마릴자를 함유하는 가교 중합체층, (7), (9)는 가교 중합체층, (8)은 투명 전기 전도층, 11은 PC 시트를 도시한다. 그리고, PC 시트(11), PC 필름(4), 가교 중합체층(5), 마릴자를 함유하는 가교 중합체층(6), 가교 중합체층(7), (9), 투명 전기 전도층(8)과 도트 스페이서(3)에 의해 고정 전극 기관이 구성되며 PET 필름(4), 가교 중합체층(5), 가교 중합체층(7), 투명 전기 전도층(8)에 의해 가동 전극 기관이 구성된다.

이러한 터치 패널의 가동 전극 기관은 다음과 동일한 방법으로 제작한다. 투명 고분자 기관으로서 두께 188μm의 PET 필름(데이진가부시키가이샤 제품 OFW)의 한 면에 실시예 1에서 사용하는 도포액 L를 도포하여 도포막을 60°C에서 1분 동안 건조시킨다. 다음에, 강도 180w/cm의 고압 수은등을 사용하여 적산 광량 450mJ/cm<sup>2</sup>의 조건으로 광조사하고 도포막을 경화시킴으로써 가교 중합체층(5)(두께 약 3μm)를 설치한다. 동일하게 하여 반대면에도 가교 중합체층(5)(두께 약 3μm)를 설치한다.

다음에, 실시예 10에서 사용하는 도포액 B를 한쪽의 가교 중합체층(5) 위에 도포하고 130°C에서 5분 동안 열처리하여 막 두께 약 35nm의 가교 중합체층(7)을 형성한다.

이어서, 이러한 가교 중합체층(7) 위에 실시예 1과 동일한 방법으로 투명 전기 전도층(8)을 적층하여 가동 전극 기관을 제작한다. 이러한 투명 전기 전도층(8)의 표면 저항은 약 300Ω/□이다.

이후에, 다음과 같이 하여 고정 전극 기관을 제조한다.

실시예 9와 동일하게 하여 투명 고분자 기관으로서 두께 100μm의 PC 필름(데이진가부시키가이샤 제품 퓨어메이스)를 사용하고 한 면에 가교 중합체층(5)(두께 약 3μm), 반대 면에 마릴자를 함유하는 가교 중합체층(6)(두께 약 2.6μm)를 설치한다.

다음에, 실시예 9와 동일한 방법으로 마릴자를 함유하는 가교 중합체층(5) 위에 막 두께 약 41nm, 굴절율 약 1.82의 가교 중합체층(9)을 형성하여 이러한 가교 중합체층(9) 위에 막 두께 약 51nm, 굴절율 약 1.47의 가교 중합체층(7)을 형성한다. 가교 중합체층(7)의 표면 반사율의 극소 파장은 300nm이다.

이어서, 가교 중합체층(7) 위에 실시예 1과 동일하게 하여 막 두께 약 22nm, 굴절율 약 2.0의 투명 전기 전도층(8)을 적층하여 전극 기관을 제작한다. 이러한 전극 기관의 투명 전기 전도층의 표면 저항은 약 300Ω/□이며 또한 투명 전기 전도층 표면의 평균 돌기 높이는 0.6μm, 돌기 밀도는 1170개/mm<sup>2</sup>이다. 또한, 투과광의 L+a+b\* 표색계의 크로마티시티 지수 b\*값은 10.60이다.

다음에, 이러한 전극 기관의 투명 전기 전도층(8)을 설치한 면과 반대측의 가교 중합체층(5)의 면에 두께 1mm의 PC 시트(데이진가부시키가이샤 제품 진라이트)11을 붙인다. 또한, 투명 전기 전도층(8) 위에 높이 7μm, 직경 70μm, 피치 1.5mm의 도트 스페이서(3)를 설치함으로써 고정 전극 기관으로 한다.

이들 가동 전극 기관, 고정 전극 기관을 사용하여 도 3에 도시하는 터치 패널을 제작한다. 또한, 본 도면은 구성의 일부를 도시하는 개념도이며 주위의 절연층, 접착층, 외부로의 인출 회로는 생략되어 있다.

터치 패널의 필기 내구성은 15만회로서 우수하다. 또한, 터치 패널은 경량인 동시에 떨어뜨려도 깨지지 않는다는 특징을 갖고 있다.

#### 상업적 이용 가능성

상기와 같이, 본 발명의 투명 전기 전도성 적층체는 투명 전기 전도층 표면의 평균 돌기 높이를 0.3 내지 1μm으로 또한 돌기 밀도를 350 내지 1800개/mm<sup>2</sup>으로 함으로 이들 전극 기관으로서 사용함으로써 필기 내구성이 우수하고 터치 패널에 간섭 물무늬의 발생이 없으며, 또한 디스플레이의 문자가 희미해지는 일이 없이 매우 쉽게 쉬운 터치 패널을 제공할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

투명 고분자 기관의 적어도 한쪽 면에 투명 전기 전도층이 배치되고, 또한 당해 투명 전기 전도층 표면이

미세한 요철을 갖는 투명 전기 전도성 적층체에 있어서,

- (1) 당해 투명 고분자 기관으로부터 투명 전기 전도층을 향하여 미립자를 함유하는 가교 중합체층(A)와 가교 중합체층(B)을 차례로 가지며,
- (2) 가교 중합체층(B)가 투명 전기 전도층과 접하며,
- (3) 투명 전기 전도층의 표면이, 평균 돌기 높이가 0.3 내지 1 $\mu$ m의 범위이며 돌기 밀도가 350 내지 1800 개/mm<sup>2</sup>의 범위인 투명 전기 전도성 적층체.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 가교 중합체층(A)에서의 가교 중합체층(B)측의 표면이, 평균 돌기 높이가 0.3 내지 1 $\mu$ m의 범위이며 돌기 밀도가 350 내지 1800개/mm<sup>2</sup>의 범위인 투명 전기 전도성 적층체.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 가교 중합체층(B)의 두께가 20 내지 110nm인 투명 전기 전도성 적층체.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 가교 중합체층(A)가 아크릴 수지로 이루어진 방사선 경화 수지층인 투명 전기 전도성 적층체.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 미립자의 평균 입자 직경이 2 내지 4 $\mu$ m인 투명 전기 전도성 적층체.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 가교 중합체층(B)가 실질적으로 미립자를 함유하지 않는 투명 전기 전도성 적층체.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 가교 중합체층(B)가, 금속 알콕사이드가 가수분해 및 중축합되어 이루어진 가교 중합체층인 투명 전기 전도성 적층체.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 투명 고분자 기관이 열가소성 고분자의 필름 또는 시트인 투명 전기 전도성 적층체.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 투명 전기 전도층이 금속 산화물로 주로 이루어지는 투명 전기 전도성 적층체.

#### 청구항 10

열가소성 고분자의 필름 또는 시트를 투명 고분자 기관으로 하는 당해 기관의 한쪽 면에 금속 산화물로 주로 이루어진 투명 전기 전도층이 배치되며, 또한 투명 전기 전도층 표면이 미세한 요철을 갖는 투명 전기 전도성 적층체에 있어서,

- (1) 투명 고분자 기관으로부터 투명 전기 전도층을 향하여 평균 입자 직경이 2 내지 4 $\mu$ m인 미립자를 함유하는 아크릴 수지로 이루어진 방사선 경화 수지층(A)과 미립자를 실질적으로 함유하지 않는 금속 알콕사이드가 가수분해 및 중축합되어 이루어진 가교 중합체층(B)을 차례로 가지며,
- (2) 가교 중합체층(B)이, 두께가 20 내지 110nm인 투명 전기 전도층과 접하며,
- (3) 투명 전기 전도층의 표면이, 평균 돌기 높이가 0.3 내지 1 $\mu$ m의 범위이며 돌기 밀도가 350 내지 1800 개/mm<sup>2</sup>의 범위인 투명 전기 전도성 적층체.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 미립자를 함유하는 가교 중합체층(A)와 가교 중합체층(B) 사이에 굴절률이 가교 중합체층(B)보다 높은 가교 중합체층(C)을 갖는 투명 전기 전도성 적층체.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 투명 전기 전도층 표면에서 파장 450 내지 650nm에서의 평균 반사율이 5.5% 이하이며, 또한 투과광의 b\*값이 일본 공업규격 J8929호에서 규정한 L\*a\*b\* 표색계의 크로마틱네스 지수 b\*값으로 -2 내지 +3의 범위에 있는 투명 전기 전도성 적층체.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 가교 중합체층(C)의 굴절률이 1.7 이상이며 투명 전기 전도층의 굴절률이 +0.3 이하의 범위에 있으며 이의 막 두께가 20 내지 90nm의 범위에 있으며 가교 중합체층(B)의 굴절률이 1.35 내지 1.5의 범위에 있으며 이의 막 두께가 30 내지 110nm의 범위에 있으며 투명 전기 전도층의 막 두께가 12 내지 30nm의 범위에 있으며 가교 중합체층(C), 가교 중합체층(B) 및 투명 전기 전도층의 광학 막 두께(여기서, 광학 막 두께는 층의 굴절률에 막 두께를 곱한 값이다)의 합이 180 내지 230nm의 범위인 투명 전기 전도성 적층체.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 가교 중합체층(C)와 가교 중합체층(B)가 주로 금속 알콕사이드를 가수분해 및 중축합시켜 이루어진 가교 중합체층인 투명 전기 전도성 적층체.

**청구항 15**

제12항에 있어서, 가교 중합체층(C)의 굴절율이 1.7 이상이며 투명 전기 전도층의 굴절율이 0.3 이하의 범위에 있으며 당해 가교 중합체층(B)의 굴절율이 1.35 내지 1.5의 범위에 있으며 투명 전기 전도층의 막 두께가 12 내지 30nm의 범위에 있으며 가교 중합체층(B) 표면의 반사율이 파장 260 내지 390nm의 범위 내에서 극소점을 갖는 투명 전기 전도성 적층체.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 가교 중합체층(C)와 가교 중합체층(B)가 주로 금속 알콕사이드를 가수분해 및 중축합시켜 이루어진 가교 중합체층인 투명 전기 전도성 적층체.

**청구항 17**

적어도 한 면에 투명 전기 전도층이 설치된 2장의 투명 전극 기판이 서로 투명 전기 전도층끼리 마주 보도록 배치되어 구성된 터치 패널에 있어서, 적어도 한쪽의 투명 전극 기판으로서 제1항에 따르는 투명 전기 전도성 적층체를 사용함을 특징으로 하는 터치 패널.

**청구항 18**

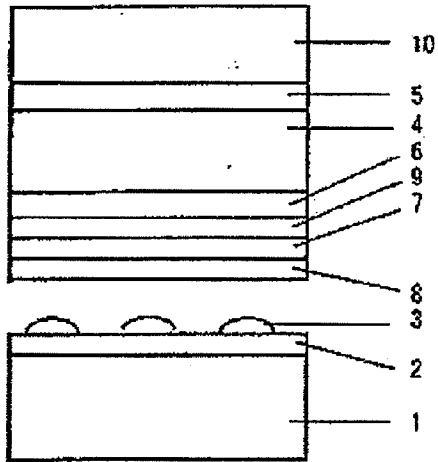
제17항에 있어서, 투명 전기 전도성 적층체의 투명 전기 전도층이 설치된 면과 반대면에 투명 고분자의 필름 또는 시트가 적층된 터치 패널.

**도면**

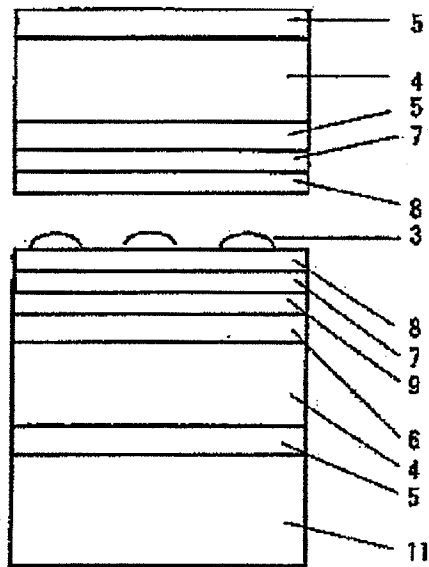
**도면1**



도 2



도 3





US006689458B1

(12) **United States Patent**  
**Mikoshiba et al.**

(10) **Patent No.:** **US 6,689,458 B1**  
**(45) Date of Patent:** **Feb. 10, 2004**

(54) **TRANSPARENT CONDUCTIVE LAMINATE  
AND TOUCH PANEL USING THE SAME**

(75) **Inventors:** **Hitoshi Mikoshiba**, Tokyo (JP);  
**Tatsuichiro Kon**, Tokyo (JP); **Kazuo**  
**Yahata**, Tokyo (JP); **Hiroshi Hara**,  
Tokyo (JP)

(73) **Assignee:** **Teijin Limited**, Osaka (JP)

(\*) **Notice:** Subject to any disclaimer, the term of this  
patent is extended or adjusted under 35  
U.S.C. 154(b) by 351 days.

(21) **Appl. No.:** **09/830,126**

(22) **PCT Filed:** **Aug. 30, 2000**

(86) **PCT No.:** **PCT/JP00/05865**

§ 371 (c)(1),  
(2), (4) **Date:** **Apr. 24, 2001**

(87) **PCT Pub. No.:** **WO01/16963**

**PCT Pub. Date:** **Mar. 8, 2001**

(30) **Foreign Application Priority Data**

Aug. 31, 1999 (JP) ..... 11-245240

(51) **Int. Cl.<sup>7</sup>** ..... **B32B 5/16**

(52) **U.S. Cl.** ..... **428/339; 428/336; 428/402;**  
**428/702; 428/689; 428/156; 428/220; 428/323**

(58) **Field of Search** ..... **428/156, 220,**  
**428/323, 327, 332, 336, 339, 402, 500,**  
**702, 689, 333**

(56) **References Cited**

**U.S. PATENT DOCUMENTS**

6,413,629 B1 \* 7/2002 Kimura

**FOREIGN PATENT DOCUMENTS**

JP 63-265625 11/1988

JP	1-132004	5/1989
JP	8-216327	8/1996
JP	9-272183	10/1997
JP	10-024516	1/1998
JP	10-249975	9/1998
JP	10-323931	12/1998
JP	11-296303 A1	10/1999
JP	2000-301648	10/2000

\* cited by examiner

*Primary Examiner*—Deborah Jones

*Assistant Examiner*—Wendy Bass

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Rader, Fishman & Grauer  
PLLC

(57) **ABSTRACT**

This invention relates to a transparent conductive laminate and to a touch panel which uses the transparent conductive laminate and has excellent durability and excellent visibility. The transparent conductive laminate contains a transparent polymer substrate and a transparent conductive layer disposed on at least one of surfaces of the transparent polymer substrate, the transparent conductive layer has a surface containing micro bumps, wherein: (1) the transparent conductive laminate contains a cross-linked polymer layer (A) containing fine particles and a cross-linked polymer layer (B) between the transparent polymer substrate and the transparent conductive layer, said cross-linked polymer layer (A) is disposed between the transparent polymer substrate and said cross-linked polymer layer (B); (2) the cross-linked polymer layer (B) contacts the transparent conductive layer; and (3) the surface of said transparent conductive layer contains the bumps having an average height of 0.3 to 1  $\mu\text{m}$  and a density in the range of 350 to 1,800 bumps/ $\text{mm}^2$ . The transparent conductive laminate can be used as an electrode substrate to provide a touch panel which has excellent writing durability, does not generate interference fringes in the touch panel, and gives non-dim and easily readable letters on the display.

**18 Claims, 2 Drawing Sheets**

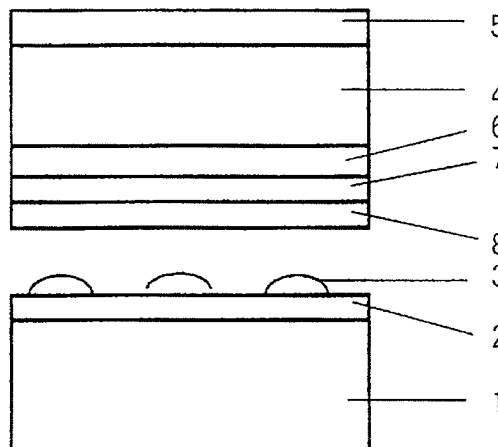




FIG. 1

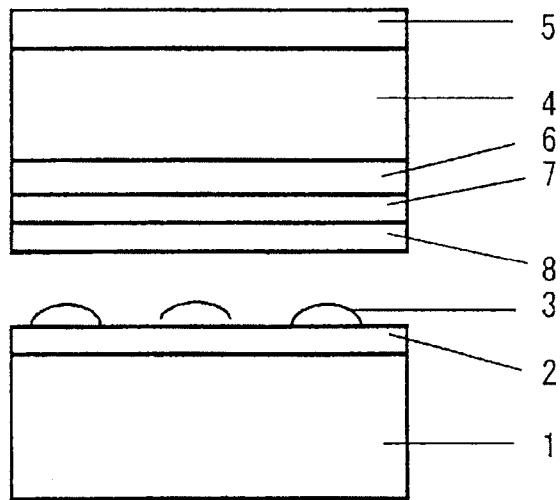


FIG. 2

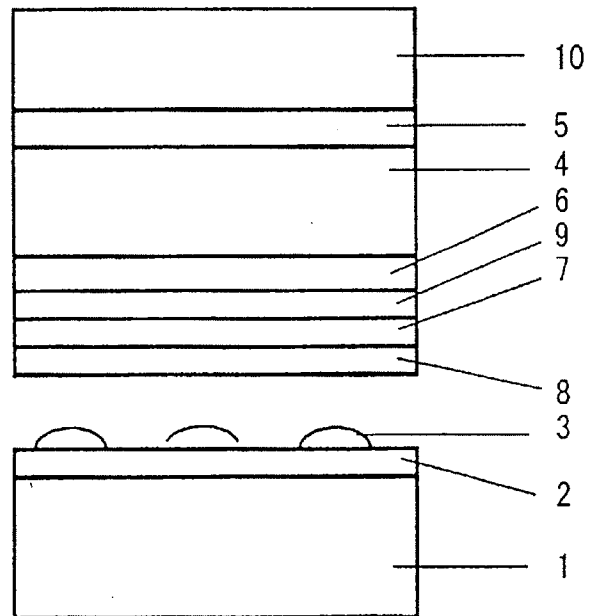
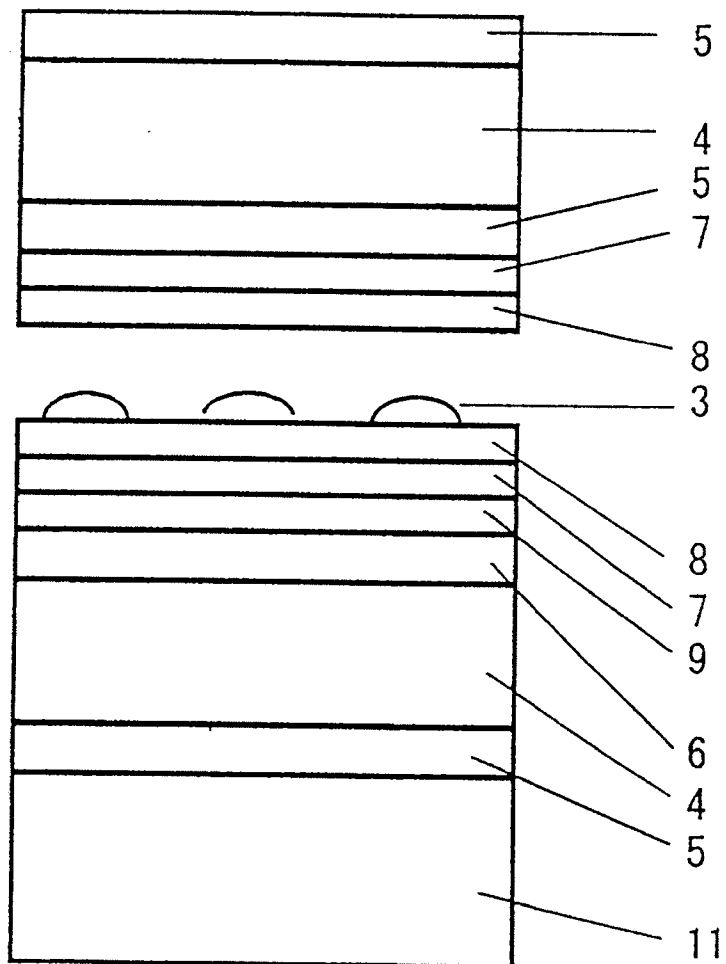


FIG. 3



# TRANSPARENT CONDUCTIVE LAMINATE AND TOUCH PANEL USING THE SAME

## TECHNICAL FIELD

The present invention relates to a transparent conductive laminate and to a touch panel which uses the transparent conductive laminate and has excellent durability and excellent visibility.

## BACKGROUND OF THE INVENTION

Recently, the wide employment of portable information-processing equipment on which a liquid crystal display for displaying information and a touch panel (called a switch panel, a membrane switch or a tablet) for inputting information were loaded was started. Most of the touch panels are resistant film type ones. Each of the resistant film type touch panel is formed by facing two transparent electrode substrates having transparent conductive layers formed thereon, respectively, each other at a distance of 10 to 100  $\mu\text{m}$ . Both the transparent electrode substrates are brought into contact with each other only at a site touched by a finger, a pen, or the like, to act as a switch. For example, the selection of a menu on a display screen, the inputting of a handwritten figure, handwritten letters, or so on, can be carried out. As the transparent electrode substrates, ones manufactured by disposing the transparent conductive layers of a metal oxide such as indium tin oxide (ITO) or tin oxide containing antimony or the like on substrates such as glass substrates or various kinds of transparent polymer substrates are widely used.

In the touch panel, the transparent electrode substrate on the side to be touched by the finger, the pen, or the like (movable electrode substrate), is preferable to be flexible from a point that the figure, letters, or the like, can easily be inputted. As the movable electrode substrate, an electrode substrate obtained by disposing a transparent conductive layer on a transparent polymer film substrate or a transparent polymer sheet substrate is usually used. There has been a problem that, when a flexible transparent electrode substrate is used as a movable electrode substrate, the movable electrode substrate is loosened due to the changes of temperature and humidity, resulting in the generation of interference fringes between the movable electrode substrate and the facing fixed electrode substrate to give an indistinct screen. There has also been a problem that, when both the surface of a movable electrode substrate and the surface of a fixed electrode substrate are extremely flat, the electrode surface of the movable electrode substrate and the electrode surface of the fixed electrode substrate are adhered to each other to cause the failure in the operation of the touch panel.

In order to solve the problems, the present inventors proposed a method for making the surface of an electrode with micro bumps. In JP-A No. 8-216327 (1996) (hereunder, JP-A means Japanese unexamined patent publication) is described a touch panel that the generation of interference fringes was controlled by using a transparent conductive laminate whose transparent conductive layer surface has a central surface average roughness (S<sub>Ra</sub>) of 0.05 to 0.40  $\mu\text{m}$ . In JP-A No. 10-24516 (1998) is also described a transparent conductive laminate which uses silicone resin fine particles having an average particle diameter of 4.5  $\mu\text{m}$  and has an excellent slipping property and whose transparent conductive layer surface has a central surface average roughness (S<sub>Ra</sub>) of 0.003 to 0.04  $\mu\text{m}$ . Thereby, the problems of the generation of interference fringes and of the mutual adhe-

sion of electrode surfaces were solved, but writing durability was often insufficient. Namely, when a test for the writing durability was carried out, it was found that the peeling of the transparent conductive layer was sometimes caused on the peripheries of the electrode surface bumps of a movable electrode substrate, resulting in the deterioration of the inputting performance of the touch panel (for example, the generation of misprinting, the insufficient accuracy of position detection) after the test of the writing durability.

On the other hand, a transparent conductive laminate in which a coating layer containing fine particles was disposed between a transparent plastic film and a transparent conductive layer was proposed for improving the writing durability (JP-A No. 10-249975 (1998)). According to the description of the patent publication, the damages of the transparent conductive layer were concentrated at extremely small areas around the apexes of bumps, because the bumps were distributed on the surface of the electrode at a proper density. Consequently, even when the transparent conductive layer was damaged, the total resistance of the transparent conductive layer was largely not changed, and the accuracy of position detection was scarcely changed. Further, the good average particle diameter of fine particles contained in the coating layer was in the range of from not less than the thickness of the coating layer to three times or less than that of the coating layer, and the good density of the particles was 10,000 to 500,000 particles/cm<sup>2</sup> (100 to 5,000 particles/mm<sup>2</sup>). However, the examinations of the present inventors showed that the writing durability was always not improved, even when the density of the particles was set to the range.

Further, in JP-A No. 10-323931 (1998) is described a transparent conductive laminate in which a coating layer containing particles having an average particle diameter of 1.0 to 4  $\mu\text{m}$  at a number-average density of 500 to 3,000 particles/mm<sup>2</sup> and a transparent conductive layer were successively formed on a transparent plastic film to control the generation of interference fringes. However, the transparent conductive layer surface of the laminate had a ten point height (R<sub>z</sub>) of 0.3 to 1.0  $\mu\text{m}$  or larger, therefore comprised bumps of large dispersion of height, and the writing durability of the laminate was insufficient, when used as a touch panel.

A main object of the present invention is to provide a transparent conductive laminate suitable for giving a touch panel having excellent writing durability.

Another object of the present invention is to provide a touch panel which has good writing durability and excellent visibility.

## DISCLOSURE OF THE INVENTION

The present inventors have paid attentions on the heights of bumps on the surface of a transparent conductive layer and have researched to solve the above-mentioned problems and obtain the touch panel which scarcely generates interference fringes and has excellent visibility giving clear letters and excellent writing durability.

Consequently, the present inventors ascertained that the writing durability did essentially not depend on the density of fine particles and that the existence of bumps, which are higher than a certain height, especially caused a problem, when the surface of a transparent conductive layer used as the electrode of the touch panel had high bumps and low bumps in a mixed state especially of large dispersion of height.

On the other hand, since adhesivity between the transparent conductive layer and a substrate such as a polymer film

was also important for dynamic mechanical durability called the writing durability, the present inventors further repeatedly researched the point. It was consequently found that a peeling was caused between the transparent conductive layer and a layer containing fine particles, when the layer containing fine particles was disposed just under the transparent conductive layer in a state directly contacted with the transparent conductive layer. The inventors also examined the point and in consequence found out that it was important to control the height of bumps and the density of bumps in the layer containing fine particles and that it was extremely effective to dispose a cross-linked polymer layer between the layer containing fine particles and the transparent conductive layer in a state contacted with the transparent conductive layer.

The present invention was completed by repeating the researches on the basis of the knowledge. Namely, the present invention relates to the transparent conductive laminate which is obtained by controlling the height of the bumps and the density of the bumps in the surface of the transparent conductive layer, controlling the height of the bumps and the density of the bumps in the surface of the layer containing fine particles between the transparent conductive layer and the substrate, and disposing the cross-linked polymer layer in the state contacting with the transparent conductive layer, and is especially useful for a touch panel.

Namely, the present invention is as follows.

A transparent conductive laminate comprising a transparent polymer substrate and a transparent conductive layer disposed on at least one of sides of the transparent polymer substrate, the transparent conductive layer has a outer surface containing micro bumps, wherein:

the transparent conductive laminate comprises a cross-linked polymer layer (A) containing fine particles and a cross-linked polymer layer (B) between the transparent polymer substrate and the transparent conductive layer, said cross-linked polymer layer (A) is between the transparent polymer substrate and the cross-linked polymer layer (B); the cross-linked polymer layer (B) contacts the transparent conductive layer; and the outer surface of said transparent conductive layer comprises the bumps having an average height of 0.3 to 1  $\mu\text{m}$  and a density in the range of 350 to 1,800 bumps/ $\text{mm}^2$ .

The transparent conductive laminate wherein the cross-linked polymer layer (A) has a surface facing the cross-linked polymer layer (B), said surface comprises micro bumps having an average height of 0.3 to 1  $\mu\text{m}$  and a density of 350 to 1,800 bumps/ $\text{mm}^2$ .

The transparent conductive laminate wherein the cross-linked polymer layer (B) is 20 to 110 nm in thickness.

The transparent conductive laminate wherein the cross-linked polymer layer (A) comprises a radiation-cured acrylic resin.

The transparent conductive laminate wherein the fine particles have an average diameter of 2 to 4  $\mu\text{m}$ .

The transparent conductive laminate wherein the cross-linked polymer layer (B) does not contain fine particles substantially.

The transparent conductive laminate wherein the cross-linked polymer layer (B) is obtained by hydrolyzation and condensation polymerization of a metal alkoxide.

The transparent conductive laminate wherein the transparent polymer substrate is a film or sheet of a thermoplastic polymer.

The transparent conductive laminate wherein the transparent conductive layer comprises mainly a metal oxide.

A transparent conductive laminate comprises a transparent polymer substrate and a transparent conductive layer, said transparent polymer substrate is a thermoplastic polymer film or sheet, said transparent conductive layer comprising mainly a metal oxide, wherein the transparent conductive layer is disposed on one of sides, and the transparent conductive layer has a surface containing micro bumps, further wherein: (1) the transparent conductive laminate comprises, between the transparent polymer substrate and the transparent conductive layer, a radiation-cured resin layer (A1) which comprises an acrylic resin containing fine particles having an average diameter of 2 to 4  $\mu\text{m}$ , and a cross-linked polymer layer (B1) which does not containing fine particles substantially and obtained by hydrolyzation and condensation polymerization of a metal alkoxide, said radiation-cured resin layer (A1) is disposed between said transparent polymer substrate and the cross-linked polymer layer (B1); (2) the cross-linked polymer layer (B1) has 20 to 110 nm in thickness and contacts with the transparent conductive layer; and (3) the transparent conductive layer has a surface containing micro bumps having an average height of 0.3 to 1  $\mu\text{m}$  and a density of 350 to 1,800 bumps/ $\text{mm}^2$ .

The transparent conductive laminate further comprises a cross-linked polymer layer (C) disposed between the cross-linked polymer layer (A) containing fine particles and the cross-linked polymer layer (B), said cross-linked polymer layer (C) has a higher refractive index than that of the cross-linked polymer layer (B).

The transparent conductive laminate wherein the transparent conductive layer has a surface having an average reflectance of not more than 5.5% in wavelength of 450 to 650 nm and a  $b^*$  value of transmitted light being  $-2$  to  $+3$ , wherein the  $b^*$  value is obtained based on psychometric chroma coordinates in the CIE 1976 ( $L^*a^*b^*$ ) Space according to Japan Industrial Standard No. Z8729.

The transparent conductive laminate wherein the cross-linked polymer layer (C) has a refractive index at least 1.7 and not more than that of  $+0.3$  higher than the refractive index of said transparent conductive layer, and has 20 to 90 nm in thickness; the cross-linked polymer layer (B) has 1.35 to 1.5 in refractive index and 30 to 110 nm in thickness; the transparent conductive layer has 12 to 30 nm in thickness; and the cross-linked polymer layer (C), the cross-linked polymer layer (B) and the transparent conductive layer have 180 to 230 nm in total of optical path length of each layer (wherein the optical path length is a value obtained by multiplying a refractive index of a layer with a thickness of the layer).

The transparent conductive laminate wherein the cross-linked polymer layer (C) and the cross-linked polymer layer (B) are cross-linked polymer layers obtained by mainly hydrolyzation and condensation polymerization of metal alkoxides, respectively.

The transparent conductive laminate wherein the cross-linked polymer layer (C) has a refractive index in a range of 1.7 and  $+0.3$  higher than the refractive index of the transparent conductive layer; the cross-linked polymer layer (B) has 1.35 to 1.5 in refractive index; the transparent conductive layer has 12 to 30 nm in thickness; and the polymer layer (B) has a minimum point of surface reflectance within a wavelength range between 260 and 390 nm.

The transparent conductive laminate wherein the cross-linked polymer layer (C) and the cross-linked polymer layer

(B) are cross-linked polymer layers obtained by mainly hydrolyzation and condensation polymerization of metal alkoxides, respectively.

A touch panel comprising two transparent electrode substrates, each of which has a conductive layer at least one side of the substrate and the transparent conductive layers of the two substrates face each other, characterized in that at least one of the transparent conductive substrates is the transparent conductive laminate according to claim 1.

The touch panel further comprises a transparent polymer film or sheet being laminated to a side opposite to the side where the transparent conductive layer of the transparent conductive laminate is formed.

#### BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

FIG. 1 is a schema showing the concrete touch panels of Examples 1 to 8 and Comparative Examples 1 to 6.

FIG. 2 is a schema showing the concrete touch panels of Example 9 and Comparative Example 7.

FIG. 3 is a schema showing the concrete touch panel of Example 10.

Explanation of the marks.	
1	glass substrate
2	transparent conductive layer
3	dot spacer
4	polyethylene terephthalate film or polycarbonate film
5	cross-linked polymer layer
6	cross-linked polymer layer containing fine particles
7	cross-linked polymer layer
8	transparent conductive layer
9	cross-linked polymer layer
10	polarizer
11	polycarbonate sheet

The transparent conductive laminate of the present invention is characterized that it has on at least one of sides of a transparent polymer substrate a transparent conductive layer whose outer surface is finely rough, and said surface comprises micro bumps having an average height in the range of 0.3 to 1  $\mu\text{m}$  and a density in the range of 350 to 1,800 bumps/ $\text{mm}^2$ .

The average height of the bumps was calculated by randomly selecting 10 to 20 bumps from the bumps in a 250  $\mu\text{m}$  square, individually measuring the heights of the selected bumps and then determining the average value of the measured heights of the bumps.

When said average height of the bumps exceeds 1  $\mu\text{m}$ , the transparent conductive layer is peeled on the peripheries of the bumps without relating to the density of the fine particles, thereby deteriorating the inputting performance of the touch panel (for example, the generation of inputting errors, the insufficient accuracy of position detection). When the average height of the bumps in the transparent conductive layer surface is controlled within the range of 0.3 to 1  $\mu\text{m}$ , the peeling of the transparent conductive layer on the peripheries of the bumps is eliminated to improve the writing durability remarkably. When the average height of the bumps is below 0.3  $\mu\text{m}$ , a problem of adhesion, between the electrode surface of the movable electrode substrate and the electrode surface of the fixed electrode substrate, is caused to interfere with the normal operation of the touch panel, and also a problem of interference fringes generating between the movable electrode substrate and the fixed electrode substrate is caused to give an indistinct screen. The

average height of the bumps is preferably in the range of 0.35 to 1.00  $\mu\text{m}$ , more preferably in the range of 0.40 to 1.00  $\mu\text{m}$ .

Of course, it is not necessary that all of the heights of the bumps are controlled within the range of 0.3 to 1  $\mu\text{m}$ . Even if the bumps having heights of 0.1 to 0.3  $\mu\text{m}$  or of 1.0 to 1.5  $\mu\text{m}$  are somewhat contained, the effects of the present invention are substantially not affected, when the average height of the bumps is controlled within the range of 0.3 to 1  $\mu\text{m}$ . However, the maximum height of the bumps is preferably not more than 1.5  $\mu\text{m}$ , more preferably not more than 1.2  $\mu\text{m}$ , because the excessive existence of the bumps having high bump heights is not desirable from the viewpoint of the writing durability.

In addition, in order to prevent the generation of interference fringes between the movable electrode substrate and the fixed electrode substrate, it is important to control the density of the bumps in the surface of the transparent conductive layer within the range of 350 to 1,800 bumps/ $\text{mm}^2$ . When the density of bumps is below 350 bumps/ $\text{mm}^2$ , effects of preventing the generation of the interference fringes are small. On the other hand, the density exceeding 1,800 bumps/ $\text{mm}^2$  are not preferable, because a problem that the haze of the transparent conductive laminate is increased to give dim display letters difficult to read. The density of bumps is controlled preferably within the range of 400 to 1,600 bumps/ $\text{mm}^2$ , more preferably within the range of 450 to 1,550 bumps/ $\text{mm}^2$ .

When the average height and the density of bumps in the surface of the transparent conductive layer are 0.3 to 1  $\mu\text{m}$  and 350 to 1,800 bumps/ $\text{mm}^2$ , respectively, preferably 0.35 to 1  $\mu\text{m}$  and 400 to 1,600 bumps/ $\text{mm}^2$ , respectively, the touch panel has excellent writing durability, does not cause the generation of interference fringes between the movable electrode substrate and the fixed electrode substrate, and gives non-dim display letters extremely easy to read.

The transparent polymer substrate composing the transparent conductive laminate of the present invention will be explained.

The transparent polymer substrate suitably used in the present invention is especially not limited, but it is preferable that the substrate has high transparency, concretely that the average value of the light transmittance of the substrate in the wavelength region of 400 to 700 nm is not less than 80%, especially not less than 85%.

When the transparent conductive laminate of the present invention is used as a movable electrode substrate, it is preferable that the transparent conductive laminate is flexible. A film or sheet comprising a thermoplastic polymer having good transparency is suitably used as the transparent polymer substrate. Concretely, the film or sheet includes the films or sheets of polyethylene terephthalate, polyethylene naphthalate, a polycarbonate, a polyarylate, a polyethersulfone, a polysulfone, triacetylcellulose, diacetylcellulose, and a polyolefin. The film or sheet-like polymer substrate is suitably formed by a general melt-extruding method, a general solution casting method, or the like. If necessary, the substrate may uniaxially or biaxially be stretched to enhance the mechanical strengths and optical functions of the substrates. The substrate may, if necessary, be laminated to the same or different kind of substrates through adhesives or glues.

The thickness of the transparent polymer substrate is in the range of preferably about 10 to 400  $\mu\text{m}$ , more preferably 20 to 200  $\mu\text{m}$ , from the view points of the operation characteristics, thinness and lightness of the touch panel, and

so on. The surface opposite to the transparent conductive layer-disposed surface of the transparent conductive laminate of the present invention may be laminated to a plurality of transparent polymer films or sheets through adhesives or glues to obtain an anti-scratching function, an anti-glare function, an anti-reflection function, and so on, and the laminated transparent conductive laminate may then be used as the movable electrode substrate of the touch panel. The transparent polymer films or sheets laminated to the surface opposite to the transparent conductive layer-disposed surface of the transparent conductive laminate have thickness of preferably 20 to 400  $\mu\text{m}$ , more preferably 50 to 200  $\mu\text{m}$ , the most preferably 70 to 200  $\mu\text{m}$ , respectively.

When the transparent conductive laminate of the present invention is used as a movable electrode substrate, a fixed electrode substrate may be a glass electrode substrate.

When the transparent conductive laminate of the present invention is also used as a fixed electrode substrate, the flexibility is not essential, but a characteristic scarcely deformed by outer forces (rigidity) is rather sometimes needed in a certain use mode of the touch panel. Thereby, the sheet of a thermosetting resin such as an epoxy resin or the sheet of an ultraviolet light-curable resin such as an acrylic resin in addition to the film or sheet of the above-mentioned thermoplastic resin may be used as the transparent polymer substrate of the transparent conductive laminate. A method for forming the transparent polymer substrate includes an injection molding method and a casting polymerization molding method in addition to the above-mentioned methods. If necessary, the transparent polymer substrate may be laminated to the same or different kind of transparent polymer film or sheet through adhesives or glues and then used. The thickness of the substrate obtained thus is preferably about 10 to 2,000  $\mu\text{m}$ , more preferably about 50 to 1,100  $\mu\text{m}$ , the most preferably about 70 to 1,100  $\mu\text{m}$ .

In order to manufacture a touch panel suitable for portable information-processing equipment, the surface opposite to the transparent conductive layer-disposed surface of the transparent conductive laminate of the present invention is rather preferably be laminated to a plurality of transparent polymer films or sheets through adhesive or glues to give rigidity to the laminate, and the laminated transparent conductive laminate is then preferably be used as the fixed electrode substrate of the touch panel. Thereby, the lightweight and infrangible touch panel suitable for portable information-processing equipment is obtained. The thickness of the transparent polymer films or sheets laminated to the surface opposite to the transparent conductive layer-disposed surface of the transparent conductive laminate is preferably 50 to 2,000  $\mu\text{m}$ , more preferably 70 to 2,000  $\mu\text{m}$  and the most preferably 70 to 1,100  $\mu\text{m}$ .

And, a new type touch panel having a structure in which a polarizer (or a polarizer and a retardation film) was laminated to the inputting side (user side) surface of the touch panel was recently developed. The advantage of the structure is to reduce the reflectance of extraneous light in the touch panel to not more than a half and to improve the contrast of the display in a state set to the touch panel.

Here, when the type of the touch panel is attached to a liquid crystal display (LCD), a transparent polymer substrate characterized by excellent optical isotropy is preferably used as the transparent polymer substrate of the transparent conductive laminate, because polarized light passes through the electrode substrate. Concretely, an inplane retardation value  $R_e$  expressed by the equation:  $R_e = (n_x - n_y) \times d$  (nm) is preferably at least 30 nm or less, more preferably 20 nm or

less, wherein  $n_x$ ,  $n_y$  and  $d$  (nm) are the refractive index of the transparent polymer substrate in the slow axis direction, the refractive index in the fast axis direction, and the thickness of the transparent polymer substrate, respectively. Therein, the inplane retardation value of the transparent polymer substrate is represented by a value measured using a multi-wavelength birefringence measurer (manufactured by Nihon Bunko Co., M-150) at a wavelength of 590 nm.

The film or sheet of a polycarbonate, an amorphous polyarylate, a polyethersulfone, a polysulfone, triacetylcellulose, diacetylcellulose or an amorphous polyolefin or the sheet of a thermosetting resin such as an epoxy resin or the sheet of an ultraviolet light-curable resin such as an acrylic resin among the above-mentioned films and sheets is preferable as the transparent polymer substrate characterized by excellent optical isotropy. The film or sheet of the polycarbonate, the amorphous polyarylate, the polyethersulfone, the polysulfone, or the amorphous polyolefin is most preferable from the viewpoint of moldability, production cost, thermal stability, and so on.

The polycarbonate includes polymers each containing at least one bisphenol compound selected from the group consisting of, for example, bisphenol A, 1,1-di(4-phenol) cyclohexylidene, 3,3,5-trimethyl-1,1-di(4-phenyl) cyclohexylidene, fluorene-9,9-di(4-phenol) and fluorene-9,9-di(3-methyl-4-phenol) and the like as a repeating unit monomer, their copolymers, and their mixtures, preferably a polycarbonate having an average molecular weight in the range of about 15,000 to 100,000 (for example, "Panlite" (produced by Teijin Kasei Co.), "Apec HT" (produced by Bayer AG.)).

And, the amorphous polyarylate includes "Elmec" (produced by Kanegafuchi Kagaku Kogyo K.K.), "U-polymer" (produced by Unitika Ltd.), and "Isaryl" (produced by Isonova Corp.).

Further, the amorphous polyolefin includes "Zeonor" (produced by Nippon Zeon Ltd.) and "Arton" (produced by JSR Corp.).

The method for producing the transparent polymer substrate includes a melt extrusion method, a solution casting method and an injection molding method. The transparent polymer substrate is especially preferably produced by the solution casting method from a viewpoint for obtaining excellent optical isotropy.

In the uses of the touch panel of the type that the polarized light passes through the exemplified electrode substrate, the value of the in-plane retardation values of the electrode substrate and the transparent polymer substrate are very important, and the three-dimensional refractive index characteristics of the electrode substrate and the transparent polymer substrate are additionally important. Namely, when  $n_z$  is the refractive index of the electrode substrate and the transparent polymer substrate in the film thickness  $l_0$  direction,  $K$  value expressed by the equation:  $K = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$  is preferably -250 to +150 nm, more preferably -200 to +100 nm, for obtaining the excellent viewing angle characteristic of the touch panel.

The transparent conductive laminate of the present invention has the fine particle-containing cross-linked polymer layer (A) on the transparent conductive layer-disposed side of the above-mentioned transparent polymer substrate.

Here, the fine particles include silica particles, cross-linked acrylic resin particles, and cross-linked polystyrene particles. The average diameter of said fine particles is preferably 2 to 4  $\mu\text{m}$ . When the average diameter of the fine particles exceeds 4  $\mu\text{m}$ , the thickness of the cross-linked

polymer layer needs to be enlarged and then dispersion of the thickness is increased. Due to large dispersion of the diameter of the fine particles and due to large dispersion of the thickness of the cross-linked polymer layer, it is consequently difficult to control coating conditions so that an average height of the bumps is included in the range of 0.3 to 1  $\mu\text{m}$ . The preferable average diameter of the fine particles is 2.0 to 3.8  $\mu\text{m}$ .

The fine particle-containing cross-linked polymer layer (A) of the present invention is usually the layer of a cross-linked polymer obtained by curing the particle-added layer of a monomer raw material and/or an oligomer raw material by a polymerization reaction using heat or radiation such as ultraviolet light or electron beams. The cross-linked polymer includes organosilane polymers using silicon alkoxides such as methyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane as monomer raw materials and/or oligomer raw materials, melamine thermosetting resins using etherified methylol melamines or the like as monomer raw materials and/or oligomer raw materials, thermosetting resins such as phenoxy resins and epoxy resins, and radiation-curable resins using multi-functional acrylates such as polyolacrylates, polyesteracrylates, urethane acrylates and epoxy acrylates as monomer raw materials and/or oligomer raw materials. Among the cross-linked polymers, the radiation-curable polymers using the multi-functional acrylate resins and so on are most preferably used, because the cross-linked polymer layer having high cross-link degrees is obtained in relatively short times by the irradiation of radiation and because the cross-linked polymer layer is characterized by low loads on production processes and by having a strong film strength. The diameters of said fine particles, the mixing ratio of said particles with said cross-linked polymer, the film thickness of said cross-linked polymer layer and so on, are adjusted to control the average height of the bumps within the range of 0.3 to 1  $\mu\text{m}$ .

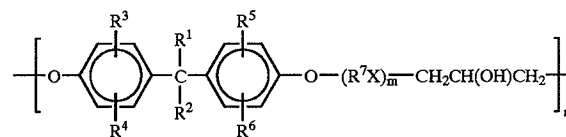
The radiation-curable resin indicates a resin which is polymerized by the irradiation of radiation such as ultraviolet light or electron beams, and includes acrylic resins in whose each composition a multi-functional acrylate component having two or more acryloyl groups in the unit structure is contained. For example, various acrylate monomers such as trimethylolpropane triacrylate, trimethylolpropane ethylene oxide-modified triacrylate, trimethylolpropane propylene oxide-modified triacrylate, isocyanuric acid ethylene oxide-modified triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, and dimethyloltricyclodecane diacrylate, multi-functional acrylate oligomers such as polyester-modified acrylates, urethane-modified acrylates, and epoxy-modified acrylates, and so on, are preferable for the touch panel uses. The monomer raw materials and/or the oligomer raw materials may be used singly or after mixed with each other, and, if necessary, the hydrolytic condensation product of a silicon alkoxide is preferably added to the composition of the monomer raw materials and/or the oligomer raw materials in a proper amount.

Therein, when the resin layer is polymerized by the irradiation of ultraviolet light, a proper amount of a known photopolymerization initiator is added. The photopolymerization initiator includes acetophenone compounds such as diethoxyacetophenone, 2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropane, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one, and 1-hydroxycyclohexylphenylketone; benzoin compounds such as benzoin and benyldimethylketal; benzophenone compounds such as benzophenone and benzoylbenzoate;

and thioxanthone compounds such as thioxanthone and 2,4-dichlorothioxanthone.

The phenoxy thermosetting resin includes the thermally cross-linked product of a phenoxy resin, phenoxy ether resin or phenoxy ester resin of the below-mentioned formula (1) with a multi-functional isocyanate compound,

(1)

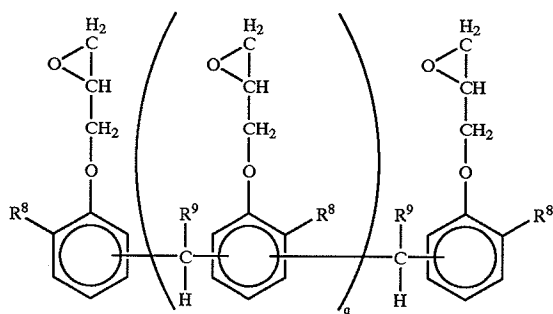


wherein,  $R^1$  to  $R^6$  each means the same or different hydrogen or a  $C_1$  to  $C_3$  alkyl group;  $R^7$  means a  $C_2$  to  $C_3$  alkylene group;  $X$  means an ether group or an ester group;  $m$  means an integer of 0 to 3;  $n$  means an integer of 20 to 300. Among the resins, a resin of the formula (1), wherein  $R^1$ ,  $R^2$  each is a methyl group;  $R^3$  to  $R^6$  each is a hydrogen; and  $R^7$  is a pentylene group, is preferable from the aspects of synthesis easiness and productivity.

And, the multi-functional isocyanate is a compound having two or more isocyanate groups in the molecule, including the following compounds. Polyisocyanates such as 2,6-tolylenediisocyanate, 2,4-tolylenediisocyanate, tolylenediisocyanate-trimethylolpropane adduct, t-cyclohexane-1,4-diisocyanate, m-phenylenediisocyanate, p-phenylenediisocyanate, hexamethylenediisocyanate, 1,3,6-hexamethylenetriisocyanate, isophoronediiisocyanate, 1,5-naphthalenediiisocyanate, tolylenediisocyanate, xylylenediisocyanate, hydrogenated xylylenediisocyanate, diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, hydrogenated diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, lysinediiisocyanate, lysine ester triisocyanate, triphenylmethanetriisocyanate, tris(isocyanatophenyl)thiophosphate, m-tetramethylxylylenediisocyanate, p-tetramethylxylylenediisocyanate, 1,6,11-undecanetriisocyanate, 1,8-diisocyanato-4-isocyanatomethyloctane, bicycloheptanetriisocyanate, 2,2,4-trimethylhexamethylenediisocyanate and 2,4,4-trimethylhexamethylenediisocyanate, and their mixtures or polyhydric alcohol adducts. Among the compounds, 2,6-tolylenediisocyanate, 2,4-tolylenediisocyanate, tolylenediisocyanate-trimethylolpropane adduct and hexamethylenediisocyanate are especially preferable from the viewpoints of generality and reactivity.

Further, a tertiary amine such as known triethylenediamine or an organic tin compound such as di-n-butyltindilaurate can be added in a proper amount as a reaction accelerator to improve the rate of the cross-linking reaction.

And, for example, the thermally cross-linked product of a novolak type epoxy resin expressed by the below-mentioned formula (2) is preferable as the epoxy thermosetting resin.



wherein,  $R^8$  indicates a hydrogen or a methyl group;  $R^9$  indicates a hydrogen or a glycidylphenyl ether group; and  $q$  indicates an integer of 1 to 50, but since the value of  $q$  generally has a distribution and is difficult to specify,  $q$  is preferably a large value as an average number, more preferably not less than 3 or more, furthermore preferably 5 or more.

A known curing agent is applied as a curing agent for cross-linking the epoxy resin. For example, a curing agent such as an amine-based curing agent, a polyaminoamide-based curing agent, an acid and an acid anhydride, imidazole, a mercaptan, or a phenolic resin is used. Among the curing agents, preferably an acid anhydride or an alicyclic amine compound, more preferably an acid anhydride, is used. The acid anhydride includes alicyclic acid anhydrides such as methylhexahydrophthalic acid anhydride and methyltetrahydrophthalic anhydride, aromatic acid anhydrides such as phthalic acid anhydride, and aliphatic acid anhydrides such as dodecylphthalic acid anhydride, especially preferably methylhexahydrophthalic acid anhydride. Further, the alicyclic amine includes bis(4-amino-3-methyldicyclohexyl)methane, diaminocyclohexylmethane and isophoronediamine, especially preferably bis(4-amino-3-methyldicyclohexyl)methane.

Here, when an acid anhydride is used as a curing agent, a reaction accelerator for accelerating the curing reaction of an epoxy resin with the acid anhydride may be added. The reaction accelerator includes known secondary and tertiary amines such as benzylmethyamine, 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol, pyridine, and 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undecene-1, and imidazole compounds.

And, the polymer of the silicon alkoxide is preferably obtained from a mixture of two or more di- to tetra-functional, more preferably tri- to tetra-functional, silicon alkoxides or from an oligomer obtained by preliminarily suitably hydrolyzing and dehydrating-condensing the mixture in a solution.

The silicon alkoxide includes tetramethoxysilane, tetraethoxysilane, methyltrimethoxysilane, methyltriethoxysilane, dimethyldimethoxysilane,  $\gamma$ -glycidoxypopyltrimethoxysilane,  $\beta$ (3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, N- $\beta$ -(aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane, N- $\beta$ -(aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropylmethyldimethoxysilane, and  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane.

The silicon alkoxides are thermally polymerized, and, if necessary, the cross-linkage degree of the obtained polymer can be enhanced by irradiating the coating film of the polymer with active light such as ultraviolet light.

A proper anchor layer is disposed on or above the transparent polymer substrate and is between the particle-

containing cross-linked polymer layer (A) and the transparent polymer substrate. The anchor layer preferably includes the following layers. (1) A layer having a function for improving the adhesivity of said polymer layer to the substrate, (2) various phase difference compensation layers such as a layer whose three-dimensional refractive index characteristic gives negative K value, (3) a layer having a viscoelastic characteristic for relaxing stresses (vertical stress, horizontal stress) added to a substrate, such as the layer that the storage elastic modulus is about 1 kg/mm<sup>2</sup> or less at a temperature near to room temperature, (4) a layer having a function for preventing the permeation of moisture and air or a function for absorbing moisture and air, (5) a layer having a function for absorbing ultraviolet light and infrared light, and (6) a layer having a function for lowering the electrification property of the substrate.

The method for forming the fine particle-containing cross-linked polymer layer (A) of the present invention comprises adding the fine particles to the above-mentioned monomer raw material and/or the above-described oligomer raw material, if necessary, further adding a photopolymerization initiator, a curing agent, a catalyst, and so on, dissolving the mixture in one of a proper organic solvent or more, adjusting the concentration and viscosity of the solution to prepare a coating liquid, coating the coating liquid on the transparent polymer substrate, and then curing the coating layer by the irradiation of radiation, a thermal treatment or the like. The coating method includes various coating methods such as a microgravure coating method, a Mayer bar coating method, a direct gravure coating method, a reverse roll coating method, a curtain coating method, a die coating method, a knife coating method and a spin coating method.

When the cross-linked polymer layer (B) is disposed on or above the particle-containing cross-linked polymer layer (A) and is between the particle-containing cross-linked polymer layer (A) and the transparent conductive layer according to the present invention, the optical characteristics and mechanical characteristics of the transparent conductive laminate are improved. Therein, the cross-linked polymer layer (B) is preferably prepared by hydrolyzing and condensation polymerizing a metal alkoxide. Titanium alkoxides, zirconium alkoxides and silicon alkoxides are preferable among the metal alkoxides from viewpoints such as excellent mechanical strengths, excellent stability, excellent adhesivity to the transparent conductive layer, the substrate, and so on. The embodiments of the metal alkoxides and the method for forming the cross-linked polymer layer (B) will be mentioned later. And two or more kinds of the monomer raw materials and/or the oligomer raw materials may be mixed with each other and then used.

The cross-linked polymer layer (B) may contain an additive such as fine particles, but it is preferable that the cross-linked polymer layer (B) does substantially not contain the additive, because it is difficult to control the heights of the bumps and the density of the bumps in the surface of the transparent conductive layer and because the strength of the cross-linked polymer layer (B) is weakened, when the cross-linked polymer layer (B) contains the additive.

When only the cross-linked polymer layer (B) is disposed between the particle-containing cross-linked polymer layer (A) and the transparent conductive layer, the thickness of the cross-linked polymer layer (B) is preferably not less than 20 nm, more preferably not less than 25 nm, furthermore preferably not less than 30 nm. When the thickness of the layer (B) is less than 20 nm, the effect for improving the optical characteristics and mechanical characteristics of the transparent conductive laminate is small. The upper limit of



the thickness of the layer (B) is preferably not more than 110 nm, more preferably not more than 100 nm. When the thickness of the layer (B) exceeds 110 nm, the optical characteristics and mechanical characteristics of the transparent conductive laminate are sometimes contrarily deteriorated.

A cross-linked polymer layer (C) having a larger refractive index than that of the cross-linked polymer layer (B) can be disposed between the particle-containing cross-linked polymer layer (A) and the cross-linked polymer layer (B) to lower the reflectance of the transparent conductive laminate in the visible light region to improve the transmittance. In the case, the total of optical path length of the three layers of the cross-linked polymer layer (C), the cross-linked polymer layer (B), and the transparent conductive layer is preferably adjusted to give an average reflectance of not more than 5.5% in wavelengths of 450 to 650 nm on the surface of the transparent conductive layer and give the  $b^*$  value of transmitted light in the range of  $-2$  to  $+3$  as the  $b^*$  value based on psychometric chroma coordinates in the CIE 1976 ( $L^*a^*b^*$ ) Space according to Japan Industrial Standard No. Z8729. When the average reflectance and the  $b^*$  value are adjusted to 5.5% or less and the range of  $-2$  to  $+3$ , respectively, the visibility of a display is substantially not deteriorated, even when the touch panel is attached to the display.

Conditions for realizing the above-mentioned average reflectance and the above-mentioned  $b^*$  value are as follows.

Namely, (1) the cross-linked polymer layer (C) has a refractive index in a range of from 1.7 to  $+0.3$  higher than the refractive index of the transparent conductive layer, and is in a range of from 20 to 90 nm in thickness; the cross-linked polymer layer (B) has a refractive index in a range of from 1.35 to 1.5 and is in a range of from 30 to 110 nm in thickness; the transparent conductive layer has a thickness of 12 to 30 nm; and the cross-linked polymer layer (C), the cross-linked polymer layer (B) and the transparent conductive layer have a value of 180 to 230 nm in total of optical path length of the above three layers (wherein the optical path length is a value obtained by multiplying a refractive index of a layer with a thickness of the layer).

Or, (2) the cross-linked polymer layer (C) has a refractive index in a range of from 1.7 to  $+0.3$  higher than the refractive index of the transparent conductive layer; the cross-linked polymer layer (B) has a refractive index in a range of from 1.35 to 1.5; the transparent conductive layer has 12 to 30 nm in thickness; and the polymer layer (B) has a minimum point of surface reflectance within a wavelength range between 260 and 390 nm.

The cross-linked polymer layer (C) and the cross-linked polymer layer (B) preferably comprise cross-linked polymer layers obtained by mainly hydrolyzing and condensation polymerizing metal oxides, respectively. Among the cross-linked polymer layers obtained by hydrolyzation and condensation polymerization of the metal oxides, polymer layers obtained by hydrolyzing and condensation polymerizing titanium alkoxides, zirconium alkoxides and silicon alkoxides are preferable from viewpoints that the mechanical strengths, stability, and so on, of the polymer layers and the adhesivity of the polymer layers to the transparent conductive layers, the cross-linked polymer layers, and the like, are excellent.

The titanium alkoxides includes titanium tetraisopropoxide, tetra-*n*-propyl ortho titanate, titanium tetra-*n*-butoxide, and tetrakis(2-ethylhexyloxy) titanate. The zirconium alkoxide includes zirconium tetraisopropoxide, and zirconium tetra-*n*-butoxide.

The silicon alkoxide includes tetramethoxysilane, tetraethoxysilane, methyltrimethoxysilane, methyltriethoxysilane, dimethyldimethoxysilane,  $\gamma$ -glycidoxypentyltrimethoxysilane,  $\beta$ -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, N- $\beta$ -(aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane, N- $\beta$ -(aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropylmethyldimethoxysilane, and  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane. If necessary, two or more kinds of the silicon alkoxides are preferably mixed and used in many cases from the viewpoints of the mechanical strengths, adhesivity, solvent resistance, and so on, of the layers, and it is especially preferable that the silicon alkoxides having amino groups in the molecules are contained in an amount of 0.5 to 60 percent by weight in the whole composition of the silicon alkoxides.

The metal alkoxides may be used as the monomers as such or as oligomers after preliminarily suitably subjected to hydrolysis reactions and dehydrating condensation polymerization reactions. Usually, the metal alkoxides are dissolved and diluted with one or more proper organic solvents, and the obtained coating liquid is then coated on a substrate. The coating film formed on the substrate is hydrolyzed with moisture in air or the like and then dehydrated and condensation polymerized. A proper heating treatment is generally necessary for the acceleration of the condensation polymerization reaction, and in the process of a coating method, it is preferable that a heating treatment at a temperature of not less than 100° C. for several minutes or more is applied. And, if necessary, the above-mentioned thermal treatment and the irradiation of active light such as ultraviolet light on the coating film may simultaneously be carried out to enhance the cross-linking degree of the coating film.

As the diluting solvent, an alcoholic solvent or a hydrocarbon-based solvent, such as ethanol, 2-propanol, butanol, 2-methyl-1-propanol, 1-methoxy-2-propanol, hexane, cyclohexane, or ligroin is suitable, and a polar solvent such as xylene, toluene, cyclohexanone, methylisobutylketone or isobutyl acetate may also be used. The solvents may be used singly or as a mixed solvent comprising two or more kinds of the solvents.

The transparent conductive layer of the present invention is disposed on the above-mentioned cross-linked polymer layer (B). The transparent conductive layer comprises mainly a metal oxide. From needs for the reduction in the electric power consumption of the touch panel and on the processing of circuits, and so on, it is preferable to use a transparent conductive layer exhibiting a surface resistance value in the range of preferably 100 to 2,000  $\Omega/\square$ , more preferably 150 to 2,000  $\Omega/\square$ , at a film thickness of 12 to 30 nm. When the thickness of the transparent conductive layer is below 12 nm, the thickness is not preferable, because the stability of the resistance value with the passage of time tends to be inferior, while the thickness exceeding 30 nm is also not preferable, because the transmittance of the transparent conductive laminate is lowered.

Said metal oxide includes tin oxide containing antimony or the like, indium tin oxide (ITO), and indium zinc oxide. And, the transparent conductive layer may further contain one or more kinds of metal oxides such as silicon dioxide, titanium dioxide, aluminum trioxide, zirconium dioxide and zinc oxide.

The transparent conductive layer can be formed by a known physical vapor deposition (PVD) such as a sputtering method, an ion plating method, or a vacuum evaporation method, or a CVD method. In particular, the sputtering method is preferable from the aspects of the uniformity of

the thickness and composition of the transparent conductive layer in the transverse direction (TD) and the machine direction (MD).

In order to prevent the scratching or solvent damage of a transparent polymer substrate in a process for manufacturing a touch panel or in a using mode of the touch panel attached to a display, it is preferable to dispose a cross-linked polymer layer having a hard coat property and/or a solvent-resistant property on the opposite side of the transparent polymer substrate to the transparent conductive layer-disposed side. Fine particles may be added to the cross-linked polymer layer to impart a slipping property, an interference fringe-preventing property and an anti-glare property. The cross-linked polymer includes the radiation-curable resins such as the acrylic resins, the thermosetting resins such as the phenoxy resins and the epoxy resins, and the silicon alkoxide polymers, as mentioned above. Among the cross-linked polymers, the radiation-curable resins such as the acrylic resins are most preferably used, because the cross-linked polymer layer having high cross-link degrees is obtained in relatively short times by the irradiation of radiation and because the cross-linked polymer layer is characterized by low loads on production processes and by having a strong film strength.

A proper anchor layer is disposed on the transparent polymer substrate, and is between the cross-linked polymer layer and the transparent polymer substrate. The anchor layer includes the same anchor layers as those used for the above-mentioned particles-containing cross-linked polymer layer (A).

A method for forming the cross-linked polymer layer also includes the same methods as those for forming the above-mentioned particles-containing cross-linked polymer layer (A).

### EXAMPLES

The present invention will be explained hereafter in more detail with examples, but methods for evaluating average height of bumps, density of bumps, ten point height (Rz), and writing durability of the outer surface of the transparent conductive layer are as follows.

#### Average bump height, bump density

The average height of bumps was obtained by randomly selecting ten to twenty bumps in a 250  $\mu\text{m}$  square by the use of a real time scanning type laser microscope (manufactured by Laser Tech Corp., 1LDM21D), individually measuring the heights of the bumps and then calculating the average height of the bumps. The density of the bumps (the number of bumps per unit area) was also calculated.

#### Ten Point Height

Ten point height (Rz) was measured using a stylus type difference thickness meter (manufactured by Sloan Corp, Dektak 3).

The measurement was carried under measuring conditions comprising a measuring length of 2 mm, a measuring speed of 4.8 mm/minute, 1,000 data, and a 20  $\mu\text{m}$  high pass filter.

#### Writing Durability

The transparent conductive laminate of the present invention and a glass electrode substrate were used as a movable electrode substrate and a fixed electrode substrate, respectively, to manufacture a touch panel. But, the transparent conductive laminate of the present invention was used as a fixed electrode substrate in Example 10. Then, katakana (square Japanese characters) were written in the order of the katakana syllabary in a 20 mm square area on the outer central surface of the movable electrode substrate

of the touch panel by the use of a polyacetal resin pen having a 0.8R tip. The writing pressure load of the pen was 250 g. linearity was measured for each 50,000 letter-written time. The number of the written letters until the linearity exceeds 1.5% was defined to be writing durability.

A method for measuring the linearity was as follows.

A direct current voltage of 5V was applied between parallel electrodes on the movable electrode substrate or on the fixed electrode substrate. Electric voltages were measured at a distance of 5 mm in the direction vertical to the parallel electrodes.

$$ET = (EB - EA) \cdot X / (B - A) + EA$$

$$L(\%) = (|ET - EX|) / (EB - EA) \cdot 100$$

Wherein EA is the voltage at a measurement-started position A; EB is the voltage of a measurement-finished position; EX is an observed voltage value at a distance of X from the position A; ET is a theoretical value; L is linearity.

### Examples 1 Through 3, Comparative Examples 1 Through 3

FIG. 1 is a touch panel showing an example of the present invention. In FIG. 1, 1 is a glass substrate; 2 and 8 are transparent conductive layers; 3 is a dot spacer; 4 is a polyethylene terephthalate (PET) film; 5 is a cross-linked polymer layer; 6 is a particle-containing cross-linked polymer layer; and 7 is a cross-linked polymer layer. A fixed electrode substrate A comprises the glass substrate 1, the transparent conductive layer 2, and the dot spacer 3. A movable electrode substrate comprises the PET film 4, the cross-linked polymer layer 5, the particle-containing cross-linked polymer layer 6, the cross-linked polymer layer 7 and the transparent conductive layer 8.

The touch panel was manufactured as follows.  $\text{SiO}_2$  layers were disposed on both the surfaces of the 1.1 mm-thick glass substrate 1 by a dip coating method, and a 18 nm-thick ITO layer was then disposed as the transparent conductive layer 2 by a sputtering method. The dot spacer 3 having a height of 7  $\mu\text{m}$ , a diameter of 70  $\mu\text{m}$  and a pitch of 1.5 mm was disposed on the ITO layer to manufacture the fixed electrode substrate.

On the other hand, a 188  $\mu\text{m}$ -thick PET film (produced by Teijin Ltd., OFW) was prepared as a transparent polymer substrate.

Then, for the formation of the cross-linked polymer layer 5, a coating liquid L comprising 50 parts by weight of a polyester acrylate (produced by Toa Kagaku Kabushiki Kaisha, Alonix M8060), 50 parts by weight of dipentaerythritol hexaacrylate (produced by Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha, DPHA), 7 parts by weight of a photocuring initiator (produced by Ciba-Geigy, Irgacure 184), and 200 parts by weight of 1-methoxy-2-propanol as a diluent. The coating liquid L was coated on one surface of the PET film, and then dried for 1 minute at 60° C. The produced coating film was irradiated and cured with light by the use of a high pressure mercury lamp having a strength of 160 w/cm in a condition comprising an integrated light quantity of 450 mJ/cm<sup>2</sup> to dispose the cross-linked polymer layer 5 (thickness: about 3  $\mu\text{m}$ ).

Subsequently, the above-mentioned coating liquid L for the cross-linked polymer layer 5 was mixed with a prescribed amount of either of silicon cross-linked particles (produced by GE Toshiba Silicone Co., Tospearl 130) having an average diameter of about 3  $\mu\text{m}$ , acryl cross-linked particles (Negami Kogyo Kabushiki Kaisha, Artpearl F5P)

having an average diameter of about 3.4  $\mu\text{m}$ , and silicone cross-linked particles (GE Toshiba Silicone Co., Tospearl 145) having an average diameter of about 4.5  $\mu\text{m}$  to obtain various coating liquids L' for the cross-linked polymer layers 6. Either of the coating liquids L' was coated on the non-coated surface (the surface on which the above-mentioned cross-linked polymer layer 5 was not disposed) of the PET film so as to give a thickness of about 2 to 3  $\mu\text{m}$  after cured. The coated coating liquid L' was dried at 60° C. for 1 minute and then irradiated with light by the use of a high pressure mercury lamp to having a strength of 160 w/cm in a condition comprising an integrated light quantity of 450 mJ/cm<sup>2</sup> to form the particle-containing cross-linked polymer layer 6.

Thus, in Examples, various particle-containing cross-linked polymer layers having different average heights of the bumps and different densities of the bumps were formed by changing the particle diameters of the fine particles added thereto, the amounts of the fine particles and the thicknesses of the particle-containing cross-linked polymer layers.

Subsequently, a coating liquid M for the cross-linked polymer layer 7 was prepared by the following procedure. Namely, 720 parts by weight of water, 1,080 parts by weight of 2-propanol and 46 parts by weight of acetic acid were mixed with each other, further successively mixed with 480 parts by weight of  $\gamma$ -glycidoxypolytrimethoxysilane (produced by Shinetsu Chem. Ind. Co., KBM 403), 240 parts by weight of methyltrimethoxysilane (produced by Shinetsu Chem. Ind. Co., KBM 13) and 120 parts by weight of N- $\beta$ -(aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane (produced by Shinetsu Chem. Ind. Co., KBM 603), and then stirred for three hours to hydrolyze and partially condense the alkoxysilane mixture liquid. The product was diluted with the 1:1 weight ratio mixture of 2-propanol with 1-methoxy-2-propanol to prepare the coating liquid M for the cross-linked polymer layer 7. The coating liquid M was coated on the above-mentioned particle-containing cross-linked polymer layer 6 and then thermally treated at 130° C. for five minutes to form the cross-linked polymer layer 7 having a thickness of about 35 nm.

Subsequently, the transparent conductive layer 8 was disposed to the above-mentioned polymer layer 7. As the transparent conductive layer 8, an indium tin oxide (ITO) layer was formed in a thickness of about 20 nm by a DC magnetron sputtering method. An ITO target comprising indium oxide and tin oxide in a 95:5 weight ratio and having a packing density of 98% was used as the target. The above-mentioned film was set to the inside of a sputtering machine, and the sputtering machine was evacuated to a pressure of 1.3 mPa and then charged with a 98.5:1.5 volume ratio mixture gas of Ar with O<sub>2</sub> to give an inner atmospheric pressure of 0.27 Pa. The set film was subjected to a sputtering treatment under conditions comprising a substrate temperature of 50° C. and a making power density of 1 W/m<sup>2</sup> to deposit the ITO layer as the transparent conductive layer 8 on the above-mentioned cross-linked polymer layer 7. The surface resistance of the transparent conductive layer was about 300  $\Omega/\square$ .

The transparent conductive laminate obtained thus was used as a movable electrode substrate.

And, as Comparative Example 3, a movable electrode substrate was manufactured by directly depositing the ITO layer on the particle-containing cross-linked polymer layer 6 without disposing the cross-linked polymer layer 7.

The movable electrode substrate and the fixed electrode substrate were used to manufacture the touch panel showed

in FIG. 1. Therein, FIG. 1 is a conception diagram showing a part of the structure, and a peripheral insulating layer, an adhesive layer and a leading circuit to outsides were omitted.

The average heights of bumps, the densities of bumps, ten point height (Rz) and writing durability test results of the transparent conductive layer (ITO layer) surfaces of the movable electrode substrates are shown in Table 1.

TABLE 1

	Fine particles		States of ITO layer surface					Evaluation
	*1	*2	*3	*4	*5	*6	*7	
Example 1	3.0	0.7	0.49	0.65	0.34	820	0.22	>15
Example 2	3.0	1.4	0.60	0.82	0.47	1170	0.19	>15
Example 3	3.4	1.4	1.00	1.11	0.90	900	0.24	15
Comparative Example 1	3.4	1.0	1.06	1.33	0.78	700	0.33	5
Comparative Example 2	4.5	0.4	1.15	1.59	0.90	300	0.28	<5
Comparative Example 3	3.4	1.4	1.00	1.11	0.90	900	0.24	<5

\*1 average diameter ( $\mu\text{m}$ ).

\*2 addition amount (parts by weight in solid content).

\*3 average height of bumps ( $\mu\text{m}$ ).

\*4 maximum height of bumps ( $\mu\text{m}$ ).

\*5 minimum height of bumps ( $\mu\text{m}$ ).

\*6 density of bumps (bumps/mm<sup>2</sup>).

\*7 Rz ( $\mu\text{m}$ ).

\*8 writing durability (10,000 times)

#### Examples 4 Through 8, Comparative Examples 4 Through 6

Various transparent conductive laminates were manufactured similarly as in Examples 1 through 3. The transparent conductive laminates were used as movable electrode substrates to manufacture the touch panels of FIG. 1. The outer surfaces of the movable electrode substrates were pushed with a finger to bring the movable electrode substrates into contact with the fixed electrode substrates, and the states of interference fringes generated with a three band phosphor type fluorescent lamp were observed from the sides of the fixed electrode substrates. The evaluation results are shown in Table 2. And, the touch panels were attached to LCDs, and easiness degrees in seeing letters were observed. The evaluation results are shown in Table 3.

TABLE 2

	Fine particles		States of ITO layer surface					Evaluation
	*1	*2	*3	*4	*5	*6	*7	
Example 4	3.0	1.7	0.73	0.84	0.60	1550	0.23	nothing
Example 5	3.0	1.4	0.60	0.82	0.47	1170	0.19	nothing
Example 6	3.0	1.0	0.64	0.72	0.52	1080	0.27	nothing
Example 7	3.0	0.7	0.55	0.82	0.39	850	0.22	nothing
Comparative Example 4	3.0	0.15	0.66	1.06	0.36	210	0.11	slightly existent
Comparative Example 5	3.0	1.4	0.28	0.36	0.19	1340	0.09	existent

\*1 average diameter ( $\mu\text{m}$ ).

\*2 addition amount (parts by weight in solid content).

\*3 average height of bumps ( $\mu\text{m}$ ).

\*4 maximum height of bumps ( $\mu\text{m}$ ).

\*5 minimum height of bumps ( $\mu\text{m}$ ).

\*6 density of bumps (bumps/mm<sup>2</sup>).

\*7 Rz ( $\mu\text{m}$ ).

\*9 influence fringe

TABLE 3

	Fine particles		States of ITO layer surface					Evaluation
	*1	*2	*3	*4	*5	*6	*7	
Example 8	3.0	1.4	0.60	0.82	0.47	117	0.19	good
Comparative Example 6	3.0	2.3	0.77	0.88	0.67	2070	0.24	dim

\*1 average particle diameter ( $\mu\text{m}$ ).

\*2 addition amount (parts by weight in solid content).

\*3 average height of bumps ( $\mu\text{m}$ ).

\*4 maximum height of bumps ( $\mu\text{m}$ ).

\*5 minimum height of bumps ( $\mu\text{m}$ ).

\*6 density of bumps (bumps/ $\text{mm}^2$ ).

\*7 Rz ( $\mu\text{m}$ ).

\*10 easiness degree in seeing letters

#### Example 9, Comparative Example 7

FIG. 2 is a touch panel showing an example of the present invention. In FIG. 2, 1 is a glass substrate; 2 and 8 are transparent conductive layers; 3 is a dot spacer; 4 is a polycarbonate (PC) film; 5 is a cross-linked polymer layer; 6 is a particle-containing cross-linked polymer layer; 7, 9 are cross-linked polymer layers; and 10 is a polarizer. A fixed electrode substrate comprises the glass substrate 1, the transparent conductive layer 2, and the dot spacer 3. A movable electrode substrate comprises the polarizer 10, the PC film 4, the cross-linked polymer layer 5, the particle-containing cross-linked polymer layer 6, the cross-linked polymer layers 7, 9 and the transparent conductive layer 8. In order to manufacture the touch panel, the fixed electrode substrate was manufactured by the same method as in Examples 1 through 3.

In Example 9, a 100  $\mu\text{m}$ -thick PC film (produced by Teijin Ltd., Pureace) was used instead of the PET film as the transparent polymer substrate. The others were carried out similarly as in Example 2, and fine particles having an average diameter of 3  $\mu\text{m}$  were used. Thus, the cross-linked polymer layer 5 (thickness: about 3  $\mu\text{m}$ ) and the particle-containing cross-linked polymer layer 6 (thickness: about 2.6  $\mu\text{m}$ ) were disposed on one surface and the other surface of the PC film, respectively.

Subsequently, a coating liquid N for the cross-linked polymer layer 9 was prepared by the following procedure. Namely, the coating liquid N for the cross-linked polymer layer 9 was prepared by diluting tetrabutoxytitanate (produced by Nihon Soda Co., B-4) with a mixture solvent of ligroin with butanol. The coating liquid N for the cross-linked polymer layer 9 was coated on the particle-containing cross-linked polymer layer 6 and then thermally treated at 130° C. for two minutes to form the cross-linked polymer layer 9 having a thickness of about 41 nm and a refractive index of about 1.82.

Further, the coating liquid M in Example 1 was used as a coating liquid for the cross-linked polymer layer 7. The coating liquid M was coated on the cross-linked polymer layer 9 and then thermally treated at 130° C. for 5 minutes to form the cross-linked polymer layer 7 having a thickness of about 51 nm and a refractive index of about 1.47. The minimum wavelength of the surface reflectance of the cross-linked polymer layer 7 was 300 nm.

Then, the transparent conductive layer 8 was disposed on the cross-linked polymer layer 7 to form the laminate similarly as in Example 1. The surface resistance of the transparent conductive layer of the electrode substrate for

Example 9 was about 300  $\Omega/\square$ , and the average height and density of bumps in the surface of the transparent conductive layer were 0.6  $\mu\text{m}$  and 1,170 bumps/ $\text{mm}^2$ , respectively. The laminate was used as the movable electrode substrate of Example 9.

And, in Comparative Example 7, a 100  $\mu\text{m}$ -thick PC film (produced by Teijin Ltd., Pureace) was used instead of the PET film as the transparent polymer substrate. The others were carried out similarly as in Comparative Example 2, and fine particles having an average diameter of 4.5  $\mu\text{m}$  were used. Thus, the cross-linked polymer layer 5 (thickness: about 3  $\mu\text{m}$ ) and the particle-containing cross-linked polymer layer 6 (thickness: about 3.1  $\mu\text{m}$ ) were disposed on one surface and the other surface of the PC film, respectively. Subsequently, the coating liquid N for the cross-linked polymer layer 9 was coated on the particle-containing cross-linked polymer layer 6 and then thermally treated at 130° C. for two minutes to form the cross-linked polymer layer 9 having a thickness of about 41 nm and a refractive index of about 1.82. Further, the coating liquid M of Example 1 was used as a coating liquid for the cross-linked polymer layer 7. The coating liquid M was coated on the cross-linked polymer layer 9 and then thermally treated at 130° C. for 5 minutes to form the cross-linked polymer layer 7 having a thickness of about 51 nm and a refractive index of about 1.47. The minimum wavelength of the surface reflectance of the cross-linked polymer layer 7 was 300 nm.

Subsequently, the transparent conductive layer 8 was formed on the cross-linked polymer layer 7 to form the laminate similarly as in Example 1. The surface resistance of the transparent conductive layer of the electrode substrate for Comparative Example 7 was about 300  $\Omega/\square$ , and the average height and density of bumps in the surface of the transparent conductive layer were 1.15  $\mu\text{m}$  and 300 bumps/ $\text{mm}^2$ , respectively. The laminate was used as the movable electrode substrate of Comparative Example 7.

The electrode substrate, a fixed electrode and a polarizer (produced by Sanritsu K.K., LLC2-9218AGHSF) were used to manufacture a touch panel shown in FIG. 2. Therein, FIG. 2 is a conception diagram showing a part of the structure, and a peripheral insulating layer, an adhesive layer and a leading circuit to outsides were omitted.

The writing durability of the touch panel of Example 9 was 200,000 times and extremely excellent.

On the other hand, the writing durability of the touch panel of Comparative Example 7 was 50,000 times and inferior.

#### Example 10

FIG. 3 is a touch panel showing an example of the present invention. In FIG. 3, 3 is a dot spacer; 4 is a PET film or PC film; 5 is a cross-linked polymer layer; 6 is a particle-containing cross-linked polymer layer; 7, 9 are cross-linked polymer layers; 8 is a transparent conductive layer; and 11 is a PC sheet. A fixed electrode substrate comprises the PC sheet 11, the PC film 4, the cross-linked polymer layer 5, the particle-containing cross-linked polymer layer 6, the cross-linked polymer layers 7, 9, the transparent conductive layer 8 and a dot spacer 3. A movable electrode substrate comprises the PET film 4, the cross-linked polymer layer 5, the cross-linked polymer layer 7 and the transparent conductive layer 8.

The movable electrode substrate of the touch panel was manufactured by the following method. The coating liquid L used in Example 1 was coated on one surface of a 188  $\mu\text{m}$ -thick PET film (produced by Teijin Ltd., OFW) as a

transparent polymer substrate. The coating film was dried at 60° C. for one minute and then cured by the irradiation of light in a condition comprising an integrated light quantity of 450 mJ/cm<sup>2</sup> by the use of a high pressure mercury lamp having a strength of 160 w/cm to dispose the cross-linked polymer layer 5 (thickness: about 3 μm). Similarly, a cross-linked polymer layer 5 (thickness: about 3 μm) was disposed on the opposite side of the PET film.

Subsequently, the coating liquid M used in Example 1 was coated on one of the cross-linked polymer layers 5 and then thermally treated at 130° C. for five minutes to form the cross-linked polymer layer 7 having a thickness of about 35 nm.

Subsequently, the transparent conductive layer 8 was disposed to the cross-linked polymer layer 7 to form a movable electrode substrate by the same method as in Example 1. The surface resistance of the transparent conductive layer 8 was about 300 Ω/□.

Then, the fixed electrode substrate was manufactured as follows.

Similarly in Example 9, a 100 μm-thick PC film (produced by Teijin Ltd., Pureace) was used as a transparent polymer substrate, and the cross-linked polymer layer 5 (thickness: about 3 μm) and the particle-containing cross-linked polymer layer 6 (thickness: about 2.6 μm) were disposed on one surface and the other surface of the PC film, respectively.

Subsequently, by the same method as in Example 9, the cross-linked polymer layer 9 having a thickness of about 41 nm and a refractive index of about 1.82 was formed on the particle-containing cross-linked polymer layer 6, and the cross-linked polymer layer 7 having a thickness of about 51 nm and a refractive index of about 1.47 was formed on the cross-linked polymer layer 9. The minimum wavelength of the surface reflectance of the cross-linked polymer layer 7 was 300 nm.

Successively, similarly as in Example 1, the transparent conductive layer 8 having a thickness of about 22 nm and a refractive index of about 2.0 was disposed to the cross-linked polymer layer 7 to form the electrode substrate. The surface resistance of the transparent conductive layer of the electrode substrate was about 300 Ω/□, and the average height and the density in the surface of the transparent conductive layer were 0.6 μm and 1,170 bumps/mm<sup>2</sup>, respectively. The b\* value of psychometric chroma coordinates of transmitted light in the CIE 1976 (L\*a\*b\*) Space was +0.6.

Then, a 1 mm-thick PC sheet (produced by Teijin Chem. Ltd., Panlite) 11 was adhered to the surface of the cross-linked polymer layer 5 on the opposite side of the electrode substrate to the side on which the transparent conductive layer 8 was disposed. Further, the dot spacer 3 having a height of 7 μm, a diameter of 70 μm and a pitch of 1.5 mm was disposed on the transparent conductive layer 8 to form the fixed electrode substrate.

The movable electrode substrate and the fixed electrode substrate were used to form the touch panel shown in FIG. 3. Therein, the present Figure is a conception diagram showing a part of the structure, and a peripheral insulating layer, an adhesive layer and a leading circuit to outsides were omitted.

The writing durability of the touch panel was 150,000 times and excellent. Further, the touch panel has characteristics that the touch panel is lightweight and is not broken down, even when dropped.

#### Utilization in Industry

As mentioned above, since the average height of bumps and the density of bumps in the surface of the transparent conductor layer are 0.3 to 1 μm and 350 to 1,800 bumps/mm<sup>2</sup>, respectively, the transparent conductive laminate of the present invention can be used as an electrode substrate to provide a touch panel which has excellent writing durability, does not generate an interference fringe in the touch panel, does not make the letters of the display dim, and gives extremely easily readable letters.

What is claimed is:

1. A transparent conductive laminate comprising a transparent polymer substrate and a transparent conductive layer disposed on at least one of sides of the transparent polymer substrate, said transparent conductive layer has a surface containing micro bumps, wherein:

(1) said transparent conductive laminate comprises a cross-linked polymer layer (A) containing fine particles and a cross-linked polymer layer (B) between the transparent polymer substrate and the transparent conductive layer, said cross-linked polymer layer (A) is disposed between the transparent polymer substrate and said cross-linked polymer layer (B);

(2) the cross-linked polymer layer (B) contacts the transparent conductive layer; and

(3) the surface of said transparent conductive layer comprises the bumps having an average height of 0.3 to 1 μm and a density in the range of 350 to 1,800 bumps/mm<sup>2</sup>.

2. The transparent conductive laminate according to claim 1, wherein the cross-linked polymer layer (A) has a surface facing the cross-linked polymer layer (B), said surface comprises micro bumps having an average height of 0.3 to 1 μm and a density of 350 to 1,800 bumps/mm<sup>2</sup>.

3. The transparent conductive laminate according to claim 1, wherein the cross-linked polymer layer (B) is 20 to 110 nm in thickness.

4. The transparent conductive laminate according to claim 1, wherein the cross-linked polymer layer (A) comprises a radiation-cured acrylic resin.

5. The transparent conductive laminate according to claim 1, wherein the fine particles have an average diameter of 2 to 4 μm.

6. The transparent conductive laminate according to claim 1, wherein the cross-linked polymer layer (B) does not contain fine particles substantially.

7. The transparent conductive laminate according to claim 1, wherein the cross-linked polymer layer (B) is obtained by hydrolyzation and condensation polymerization of a metal alkoxide.

8. The transparent conductive laminate according to claim 1, wherein the transparent polymer substrate is a film or sheet of a thermoplastic polymer.

9. The transparent conductive laminate according to claim 1, wherein the transparent conductive layer comprises mainly a metal oxide.

10. A transparent conductive laminate comprises a transparent polymer substrate and a transparent conductive layer, said transparent polymer substrate is a thermoplastic polymer film or sheet, said transparent conductive layer comprising mainly a metal oxide, wherein the transparent conductive layer is disposed on one of sides, and the transparent conductive layer has a surface containing micro bumps, further wherein:

(1) said transparent conductive laminate comprises, between the transparent polymer substrate and the transparent conductive layer, a radiation-cured resin

23

layer (A1) which comprises an acrylic resin containing fine particles having an average diameter of 2 to 4  $\mu\text{m}$ , and a cross-linked polymer layer (B1) which does not containing fine particles substantially and obtained by hydrolyzation and condensation polymerization of a metal alkoxide, said radiation-cured resin layer (A1) is disposed between said transparent polymer substrate and the cross-linked polymer layer (B1);

(2) said cross-linked polymer layer (B1) has 20 to 110 nm in thickness and contacts with the transparent conductive layer; and

(3) said transparent conductive layer has a surface containing micro bumps having an average height of 0.3 to 1  $\mu\text{m}$  and a density of 350 to 1,800 bumps/ $\text{mm}^2$ .

11. The transparent conductive laminate according to claim 1, the laminate further comprises a cross-linked polymer layer (C) disposed between the cross-linked polymer layer (A) containing fine particles and the cross-linked polymer layer (B), said cross-linked polymer layer (C) has a higher refractive index than that of the cross-linked polymer layer (B).

12. The transparent conductive laminate according to claim 11, wherein said transparent conductive layer has a surface having an average reflectance of not more than 5.5% in wavelength of 450 to 650 nm and a  $b^*$  value of transmitted light being -2 to +3, wherein said  $b^*$  value is obtained based on psychometric chroma coordinates in the CIE 1976 ( $L^*a^*b^*$ ) Space according to Japan Industrial Standard No. Z8729.

13. The transparent conductive laminate according to claim 12, wherein the cross-linked polymer layer (C) has a refractive index in a range of 1.7 and +0.3 higher than the refractive index of said transparent conductive layer, and has 20 to 90 nm in thickness; said cross-linked polymer layer (B) has 1.35 to 1.5 in refractive index and 30 to 110 nm in thickness; said transparent conductive layer has 12 to 30 nm in thickness; and the cross-linked polymer layer (C), the

24

cross-linked polymer layer (B) and the transparent conductive layer have 180 to 230 nm in total of optical path length of each layer (wherein the optical path length is a value obtained by multiplying a refractive index of a layer with a thickness of the layer).

14. The transparent conductive laminate according to claim 13, wherein the cross-linked polymer layer (C) and the cross-linked polymer layer (B) are cross-linked polymer layers obtained by mainly hydrolyzation and condensation polymerization of metal alkoxides, respectively.

15. The transparent conductive laminate according to claim 12, wherein said cross-linked polymer layer (C) has a refractive index in a range of 1.7 and +0.3 higher than the refractive index of said transparent conductive layer; said cross-linked polymer layer (B) has 1.35 to 1.5 in refractive index; said transparent conductive layer has 12 to 30 nm in thickness; and said polymer layer (B) has a minimum point of surface reflectance within a wavelength range between 260 and 390 nm.

16. The transparent conductive laminate according to claim 15, wherein said cross-linked polymer layer (C) and said cross-linked polymer layer (B) are cross-linked polymer layers obtained by mainly hydrolyzation and condensation polymerization of metal alkoxides, respectively.

17. A touch panel comprising two transparent electrode substrates, each of the substrates has a conductive layer at least one side of the substrate, the transparent conductive layers of the two substrates face each other, characterized in that at least one of the transparent conductive substrates is the transparent conductive laminate according to claim 1.

18. The touch panel according to claim 17, said touch panel further comprises a transparent polymer film or sheet being laminated to a side opposite to the side where the transparent conductive layer of the transparent conductive laminate is formed.

\* \* \* \* \*